Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale,, n. 248 del 21 ottobre 1999 - Serie generale

Spediz. abb. post. 45% - art. 2, comma 20/b
Legge 23-12-1996, n. 662 Filiale di Roma

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA Roma - Giovedì, 21 ottobre 1999 SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DELLA GIUSTIZIA UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI VIA ARENULA 70 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO LIBRERIA DELLO STATO PIAZZA G. VERDI 10 00100 ROMA CENTRALINO 85081

N. 185

MINISTERO DELLE POLITICHE
AGRICOLE E FORESTALI

DECRETO MINISTERIALE 13 settembre 1999.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo».

SOMMARIO

MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI

DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI

DECRETO 13 settembre 1999.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo».

IL MINISTRO PER LE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI

Visti i decreti ministeriali 7 luglio 1990 n. 15517, 20 settembre 1990 n. 20611 e 3 gennaio 1996 n. 10001 con i quali è stato istituito e ricostituito il Comitato tecnico scientifico per l'Osservatorio nazionale pedologico e per la qualità del suolo, con funzioni di consulenza e proposizione all'Amministrazione centrale dell'agricoltura ed alle regioni e province autonome di iniziative in materia pedologica, tra l'altro in tema di standardizzazione di metodi di analisi del suolo;

Vista la delibera 10 maggio 1995, con cui il Comitato interministeriale per la programmazione economica ha approvato il Programma nazionale dei servizi di sviluppo agricolo, nel quale al punto 82 si fa esplicito riferimento, tra i servizi tecnici di supporto, all'attività ed alle iniziative per il suolo dell'Osservatorio nazionale pedologico;

Vista la legge 15 marzo 1997, n. 59, recante delega del Governo per il conferimento di funzioni e compiti alle regioni ed enti locali, per la riforma della Pubblica amministrazione e per la semplificazione amministrativa;

Visto il decreto legislativo 4 giugno 1997, n. 143, recante conferimento alle regioni delle funzioni amministrative in materia di agricoltura e pesca e riorganizzazione dell'Amministrazione centrale;

Visto in particolare l'art. 2, comma 2 della legge predetta, laddove si stabilisce che il Ministero per le politiche agricole svolga, tra l'altro, compiti di disciplina generale e coordinamento nazionale in diverse materie, tra le quali la tutela della qualità dei prodotti agroalimentari, caratteristica dipendente in buona parte dalle condizioni di gestione del suolo;

Vista la Convenzione delle N U per la lotta contro la desertificazione negoziata nel 1994 in seguito alle raccomandazioni della Conferenza delle N U tenuta a Rio de Janeiro nel 1992, Convenzione che, ratificata dall'Italia con legge 4 giugno 1997, n. 170, riflettendo il capitolo 12 dell'Agenda 21 dedica una diffusa e particolare attenzione alle problematiche di conoscenza, difesa e salvaguardia del suolo;

Vista la dichiarazione della Conferenza europea sullo sviluppo rurale tenuta a Cork nel 1996, ed in particolare il punto 4 - Sostenibilità, che afferma che le politiche degli Stati membri dell'Unione europea devono promuovere lo sviluppo rurale sostenendo la qualità e la bellezza dei paesaggi rurali europei, con riferimento particolare alle risorse naturali, alla biodiversità e all'identità culturale del territorio;

Visto il regolamento (CE) 1257/1999 del Consiglio sul sostegno comunitario allo sviluppo rurale sostenibile, che in particolare per le misure agroambientali è inteso a promuovere forme di conduzione dei terreni agricoli compatibili con la tutela e con il miglioramento del suolo;

Visto il decreto ministeriale 11 maggio 1992 con il quale sono stati approvati e resi ufficiali i metodi di analisi chimica del suolo;

Visto il decreto ministeriale 1° agosto 1997 con il quale sono stati approvati e resi ufficiali i metodi di analisi fisica del suolo,

Considerato che per una valida politica nazionale di programmazione dell'uso del suolo a fini agricoli, forestali e altri ad essi collegati va perseguita una approfondita conoscenza dello stesso nei suoi vari aspetti, e che a tal fine occorre, tra l'altro, meglio definire i metodi di analisi chimica di cui al decreto 11 maggio 1992 sopra richiamato, nonché acquisire vantaggiosamente nell'ambito nazionale metodi già definiti in ambito internazionale da istituzioni di normalizzazione come ISO e CEN;

Considerato che l'Istituto sperimentale per la nutrizione delle piante, organismo scientifico specialistico del Ministero per le politiche agricole, nell'ambito delle iniziative del Comitato tecnico scientifico per l'Osservatorio nazionale pedologico ha definito gli accennati metodi di analisi chimica del suolo giovandosi di diverse collaborazioni esterne, in particolare della Società italiana per la scienza del suolo;

Considerato che il Comitato tecnico scientifico sopra richiamato ha espresso parere positivo sui medesimi metodi nella riunione dell'8 giugno 1999;

Ritenuto opportuno approvare e rendere ufficiali i metodi medesimi perché ne sia consentita la più diffusa utilizzazione nel territorio nazionale;

Decreta:

Al fine di disporre di metodi di conoscenza standardizzati del suolo utilizzabili per gli scopi di cui alle premesse, sono approvati e resi ufficiali i metodi di analisi chimica del suolo di cui all'allegato al presente decreto, che ne costituisce parte integrante.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, 13 settembre 1999

Il Ministro: DE CASTRO

ALLEGATO

I - PRELIEVO

Metodo I.1

MODALITÀ DI PRELEVAMENTO DI CAMPIONI DI SUOLO DA SOTTOPORRE AD ANALISI

1. Principio

Esecuzione di una serie di prelevamenti elementari in una zona presunta omogenea, ad una profondità predeterminata, per costituire uno o più campioni per il laboratorio, rappresentativi del livello medio e/o della variabilità delle caratteristiche che si intendono esaminare.
I campioni di suolo possono essere sottoposti ad analisi intese a valutare i componenti della fertilità o l'inquinamento.
Non possono essere utilizzati per altri scopi, quali le indagini pedologiche, la determinazione dell'azoto minerale, gli studi per il drenaggio e in generale le analisi idrologiche. Per tali fini si dovranno adottare appropriati metodi di campionamento.

2. Considerazioni preliminari

Per campione di suolo si intende una determinata quantità di materiale terroso che si preleva per scopi analitici da un orizzonte del profilo pedologico di una data unità tassonomica o cartografica, oppure da un suolo coltivato.
Il campione viene analizzato in laboratorio per confermare, quantificare o integrare le informazioni registrate in campo e per facilitare l'identificazione e la caratterizzazione dell'intero corpo suolo.
Il prelevamento dei campioni da sottoporre ad analisi costituisce uno dei punti più critici degli studi per la caratterizzazione di un suolo e deve essere effettuato tenendo conto delle considerazioni riportate di seguito.
La composizione dei suoli varia notevolmente sia in superficie che in profondità, anche in zone relativamente ristrette. Tessitura, struttura, quantità di sostanza organica e contenuto dei diversi nutrienti e/o elementi inquinanti sono caratterizzati da variabilità specifica anche in suoli relativamente omogenei.
La scelta della modalità di campionamento e la localizzazione ed il numero dei prelevamenti devono essere in relazione con le finalità dell'indagine e con il grado di dettaglio che si intende raggiungere.
Tenuto conto che le notizie sui punti intermedi ai siti di campionamento di ogni singola unità territoriale si ottengono per interpolazione, il grado di informazione sulle caratteristiche della superficie oggetto di studio dipende dalla distanza tra i punti di prelevamento.
Deve essere considerata la variabilità verticale dei suoli, dovuta a cause naturali o antropiche. Lo studio del profilo, indispensabile nel caso di una indagine pedologica, deve costituire una premessa anche per la valutazione della concentrazione dei nutrienti o della presenza di inquinanti.
I suoli hanno caratteristiche relativamente costanti nel tempo, quali la natura, lo spessore e la distribuzione degli orizzonti, e caratteristiche che variano con le stagioni (in dipendenza, ad esempio, dei livello delle falde acquifere), con le colture (in relazione alle lavorazioni, alla fertilizzazione, ecc.), o a seguito di particolari eventi (movimenti di terra, smottamenti, sommersioni). Diversi devono essere quindi i criteri di prelevamento a seconda che oggetto di indagine siano i caratteri più stabili o quelli variabili nel tempo.

3. Definizioni

Analisi di caratterizzazione
Insieme di determinazioni che contribuiscono a definire le proprietà fisiche e/o chimiche di un campione del suolo.

Analisi di controllo
Analisi effettuata per il controllo di alterazioni e/o variazioni della composizione del suolo, in particolare a seguito di fenomeni di inquinamento.
Analisi diagnostica comparativa
Analisi, effettuata per confronto di osservazioni, destinata ad evidenziare una eterogeneità di caratteristiche.
Zona di campionamento
Area sottoposta al campionamento (paragrafo 6.). Una zona di campionamento è suddivisa in più unità di campionamento (Figura 1).
Unità di campionamento
Estensione definita di suolo, dotata di limiti fisici o ipotetici.
Campione elementare
Quantità di suolo prelevata in una sola volta in una unità di campionamento.
Campione globale
Insieme di campioni elementari prelevati in una unica unità di campionamento.
Campione finale
Parte rappresentativa del campione globale, ottenuta mediante eventuale riduzione della quantità di quest'ultimo.

4. Strumentazione

Gli strumenti necessari per il campionamento devono essere costruiti con materiali e modalità che non possano influenzare le caratteristiche del suolo che si vogliono determinare.
Sono necessari:
- sonda o trivella;
- vanga;
- secchio con volume non inferiore a 10 litri;
- telone asciutto e pulito di circa 2 m^2;
- contenitori di capacità di almeno un litro, dotati di adeguato sistema di chiusura.

5. Epoca di prelevamento

L'epoca di prelevamento dev'essere scelta in relazione alla finalità dell'indagine. Per calcolare il fabbisogno di fertilizzanti, il campionamento deve essere effettuato almeno 3 mesi dopo l'ultimo apporto di concimi o 6 mesi dopo l'ultimo apporto di ammendanti o correttivi.

6. Zona di campionamento

6.1. Analisi di caratterizzazione

Individuare la zona di campionamento, eventualmente con il concorso di persone esperte dello specifico territorio, delimitando un'area nella quale non risultino diversi:
- colore;
- aspetto fisico;
- ordinamento colturale;
- fertilizzazioni ricevute in passato;
- vegetazione coltivata e spontanea.

Nel caso si disponga di una carta dei suoli, individuare la zona di campionamento all'interno di una sola unità pedologica. Evitare, in ogni caso, di campionare in prossimità dei bordi dell'unità pedologica.
Le operazioni sopra riportate potranno portare alla suddivisione della zona di campionamento in due o più unità di campionamento, ognuna delle quali presenti le caratteristiche di omogeneità sopra descritte.

Valutare attentamente l'opportunità di campionare zone di superficie troppo ridotta che potrebbero non consentire adeguata definizione degli obiettivi che si intendono raggiungere con il prelevamento e l'analisi (Figura 1).

6.2. Analisi di controllo

Individuare la zona che si presume abbia subito l'alterazione e, se possibile, un'altra zona di confronto con caratteristiche analoghe (paragrafo 6.3.).

6.3. Analisi diagnostica comparativa

Individuare, eventualmente col concorso di persone esperte dello specifico territorio, le due (o più) aree che abbiano le maggiori differenze di comportamento, ovvero quelle dove il fenomeno che si intende esaminare si manifesta con chiara evidenza e quelle dove non si manifesta.

7. Numero e ripartizione dei campioni elementari

7.1. Analisi di caratterizzazione

Qualunque sia la superficie della zona di campionamento, prendere almeno 15 campioni elementari, prelevando non meno di 6 campioni per ettaro ed utilizzando uno degli schemi di seguito riportati.

7.1.2. Campionamento sistematico

Suddividere idealmente la zona di campionamento (Figura 2 A) nel numero prescelto di unità di campionamento (Figura 2 B), utilizzando un reticolo di dimensioni
opportune (Figura 2 C).
Tutte le unità devono avere approssimativamente la stessa estensione.
La dimensione della griglia dipende dal dettaglio che si intende raggiungere.
All'interno di ogni unità di campionamento prelevare casualmente un campione (Figura 2 D), evitando i bordi della zona di campionamento e le aree:
- a quota inferiore o superiore alla media;
- dove sono stati accumulati fertilizzanti o prodotti e sottoprodotti dell'attività agricola;
- dove hanno stazionato animali;
- di affioramento del sottosuolo;
- aventi differenze di irrigazione e/o di drenaggio;
- dove ristagna l'acqua.

7.1.3. Campionamento irregolare

Scegliere i punti di prelevamento utilizzando i numeri casuali riportati dai manuali di statistica e prelevare una campione elementare in ogni punto, seguendo i principi riportati in 7.1.2. Tale procedura può portare ad una copertura irregolare della superficie da investigare e rendere difficili le interpolazioni.

7.1.4. Campionamento non sistematico a X o a W

Scegliere i punti di prelievo lungo un percorso tracciato sulla superficie da investigare, formando una immaginaria lettera X o, preferibilmente, W e prelevare una campione elementare in ogni punto, seguendo i principi riportati in 7.1.2. (Figura 3). Tale procedura può portare ad una copertura non completa della superficie da investigare e fornire, conseguentemente, dati solamente orientativi.

7.2. Analisi di controllo

Per il controllo degli effetti di una sorgente puntiforme di alterazione o inquinamento effettuare un campionamento a griglia circolare, individuando i punti di prelevamento all'intersezione di cerchi concentrici con le linee che uniscono i principali otto punti del compasso (Figura 4).
Negli altri casi procedere come riportato in 7.1., utilizzando di preferenza il campionamento sistematico.
Qualunque sia il piano di campionamento prescelto, non mescolare i campioni elementari, che formeranno quindi altrettanti campioni globali, ognuno dei quali dovrà essere analizzato separatamente (paragrafo 10.).

7.3. Analisi diagnostica comparativa

Prelevare un numero adeguato di campioni elementari in ognuna delle zone da porre a confronto. Preferibilmente effettuare i prelevamenti in luoghi significativi del fenomeno da indagare.

8. Profondità di prelevamento

8.1. Analisi di caratterizzazione

Nei suoli frequentemente arati, o comunque soggetti a rovesciamenti o rimescolamenti, prelevare il campione alla massima profondità di lavorazione.

Nei suoli a prato o pascolo e nei frutteti inerbiti, eliminare la parte aerea della vegetazione e la cotica e prelevare il campione alla profondità interessata dalla maggior parte delle radici. Nel caso sia prevista la rottura del prato procedere come indicato al punto precedente.

Per il campionamento del sottosuolo, definire la profondità del prelevamento sulla base del profilo pedologico. In ogni caso, evitare di mescolare il suolo superficiale con il sottosuolo e, in generale, i campioni provenienti da diversi orizzonti.

8.2. Analisi di controllo e analisi diagnostica comparativa

Scegliere la profondità di prelevamento in funzione delle caratteristiche del fenomeno che si intende controllare.

9. Esecuzione dei prelevamento elementare.

Una volta individuato il sito di campionamento, eliminare, se necessario, la vegetazione che copre il suolo.

Introdurre verticalmente la sonda o la trivella fino alla profondità voluta ed estrarre il campione elementare di suolo.

Nel caso di suoli sabbiosi la sonda può essere introdotta nel suolo diagonalmente, ponendo attenzione a rispettare la profondità scelta.

Nel caso di suoli molto compatti o con elevata presenza di scheletro, che non permettono l'uso della sonda, scavare con la vanga una piccola buca a pareti verticali fino alla profondità prescelta. Prelevare quindi una fetta verticale che interessi tutto lo strato, mantenendo costante la quantità di campione proveniente dalle diverse profondità (Metodo II.3, Tabella 1).

10. Formazione dei campioni

10.1. Campione globale

10.1.1. Analisi di caratterizzazione

Trasferire nel secchio di plastica i diversi campioni elementari, man mano che vengono prelevati.

Rovesciare il secchio su una superficie solida, piana, asciutta e pulita, coperta con il telone asciutto e pulito.

Mescolare ed omogeneizzare accuratamente il materiale terroso.

10.1.2. Analisi di controllo

Mantenere separato ciascun campione elementare, ognuno dei quali costituisce un campione globale. Se la quantità del campione deve essere ridotta, omogeneizzare il materiale terroso come riportato al paragrafo 10.1.1.

10.1.3. Analisi diagnostica comparativa

Per ogni gruppo di subcampioni effettuare separatamente le operazioni indicate al paragrafo 10.1.1.

10.2. Campione finale

Se non è necessario ridurne la quantità, ogni campione globale costituirà un campione finale.

Se la quantità del campione deve essere ridotta, stendere il materiale terroso omogeneizzato come indicato al paragrafo 10.1.1. Prelevare casualmente una decina di subcampioni, ciascuno di circa 50 g, distribuiti su tutta la superficie e che interessino tutto lo spessore del campione globale. Utilizzando i subcampioni prelevati, costituire uno o più campioni finali, ciascuno di circa 500 g.

11. Condizionamento dei campioni finali

Trasferire ciascun campione finale in un contenitore asciutto, pulito, che non interagisca con il materiale terroso e sia impermeabile all'acqua ed alla polvere.
Chiudere il contenitore e predisporre due etichette uguali nelle quali sia chiaramente identificato il campione.
Sulle etichette porre dei riferimenti biunivoci al verbale di campionamento.
Collegare un'etichetta al sistema di chiusura ed attaccare l'altra alla superficie esterna del contenitore.
Non inserire mai le etichette all'interno del contenitore, a contatto con il campione.
Nel caso sia necessario sigillare il campione effettuare l'operazione in maniera tale che non sia possibile aprire il contenitore senza violare il sigillo, al quale deve essere incorporata una delle etichette.

12. Verbale di campionamento

Verbalizzare informazioni precise sulla zona di campionamento, con opportuni riferimenti catastali o geografici. Indicare sempre la data del campionamento e la profondità del prelevamento. Riportare, in ogni caso, un riferimento biunivoco alle etichette poste sul campione finale.
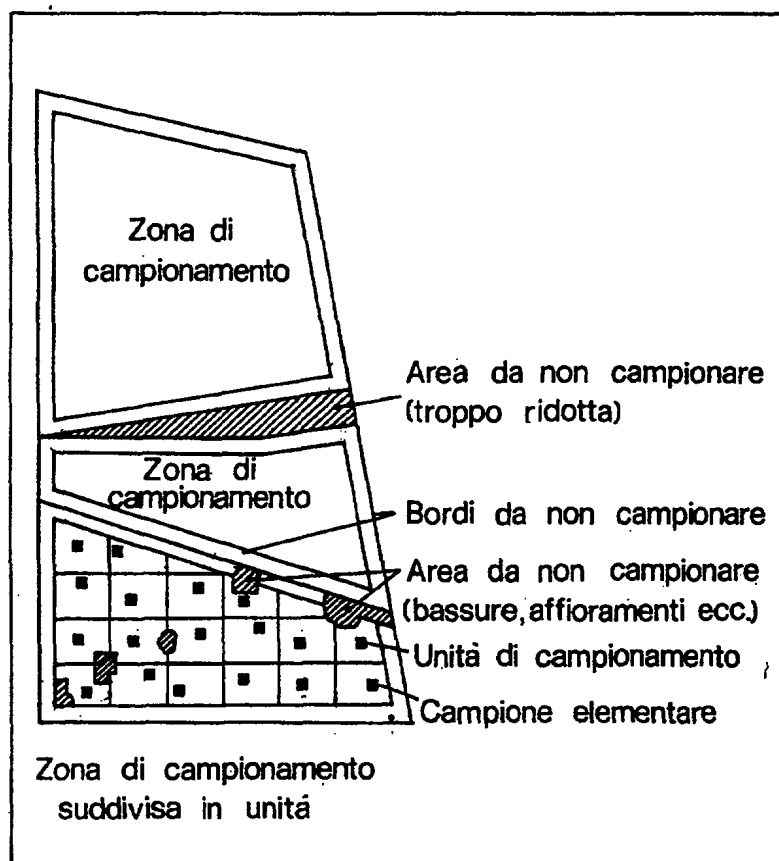
Figura 1 - Zone ed unità di campionamento
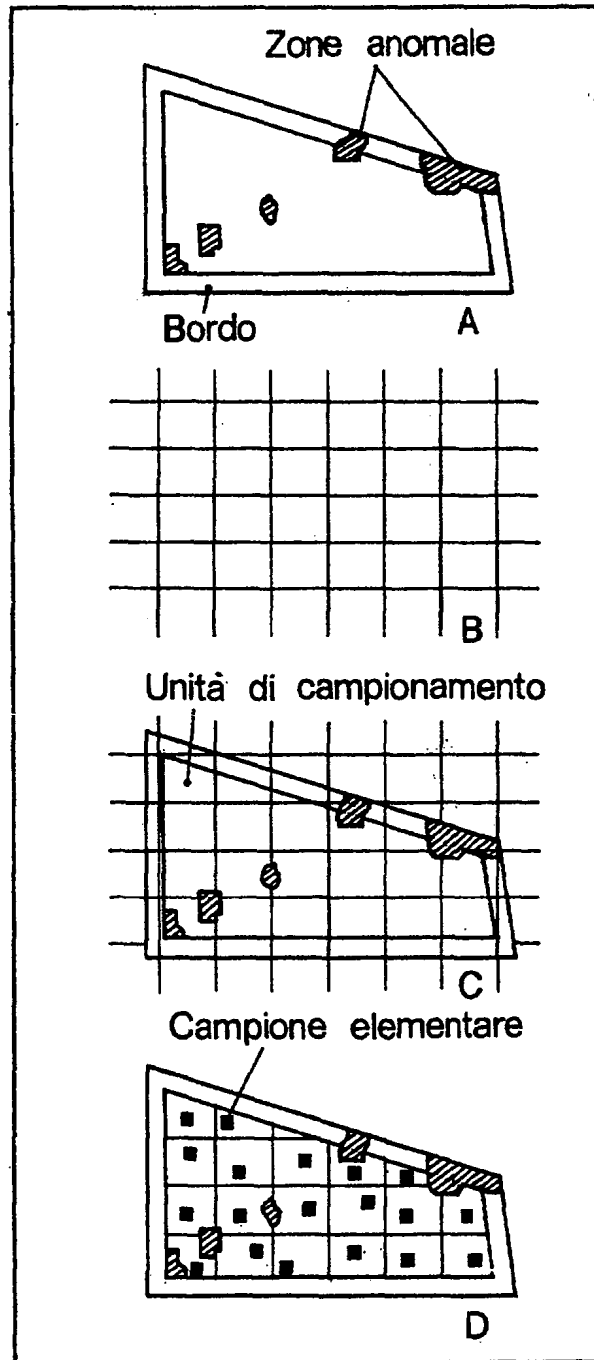
Figura 2 - Campionamento sistematico
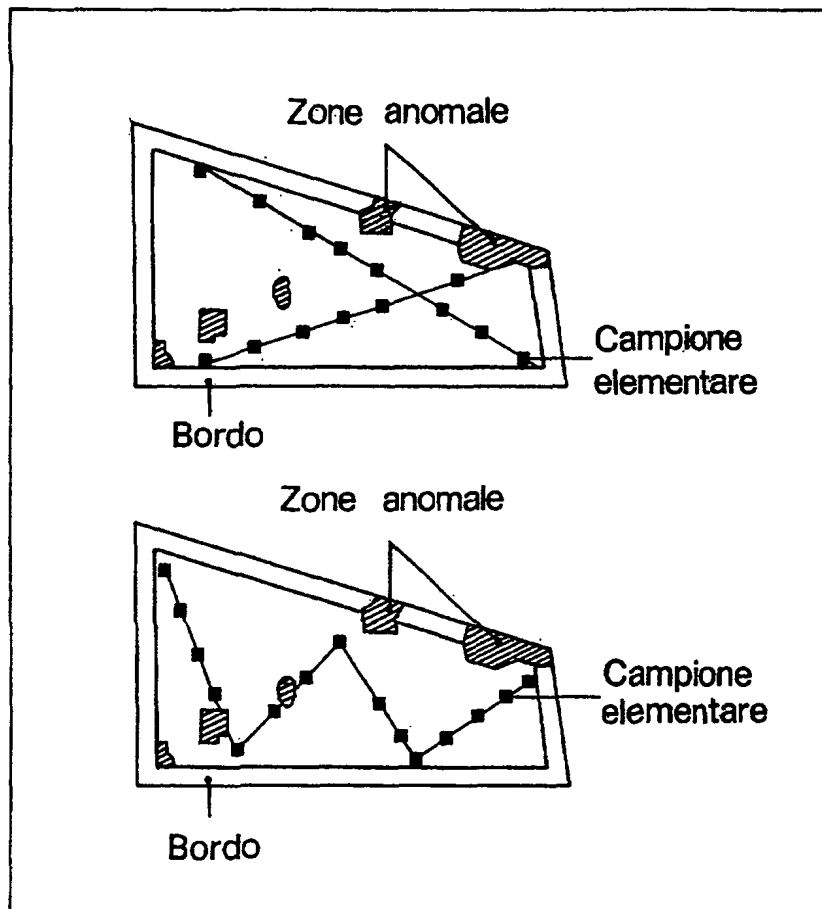
Figura 3 - Campionamento non sistematico a X (sopra) o a W (sotto)
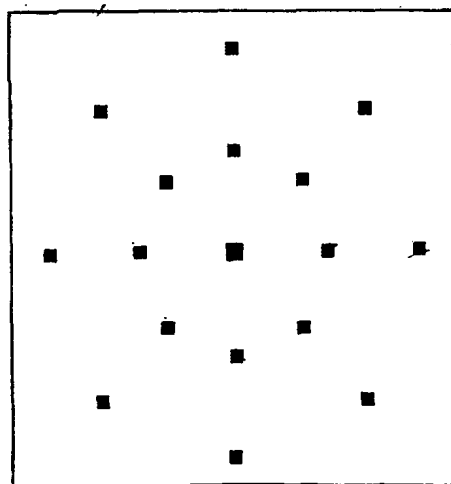
Figura 4 - Schema di campionamento per il controllo degli effetti di una sorgente puntiforme di alterazione

Metodo I.2

MODALITÀ DI PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI DI SUOLO FORESTALE DA SOTTOPORRE AD ANALISI

1. Principio

Esecuzione del prelevamento di campioni di suolo forestale, in una zona presunta omogenea, da sottoporre ad analisi per la valutazione dei componenti della fertilità o dell'inquinamento.
I campioni non possono essere utilizzati per altri scopi, quali le indagini pedologiche e le analisi idrologiche. Per tali fini si dovranno adottare appropriati metodi di campionamento.

2. Considerazioni preliminari

Molte caratteristiche dei suoli forestali oltre a variare con le stagioni (in dipendenza, ad esempio, della velocità di trasformazione dei materiali organici che arrivano in superficie), con le essenze forestali (in relazione alla natura della lettiera e agli interventi selvicolturali) o a seguito di particolari eventi (smottamenti, sommersioni), cambiano sensibilmente nello spazio sia in senso verticale che in senso orizzontale.
La variabilità in senso verticale influisce sul volume di suolo che le radici di essenze arboree ed arbustive possono esplorare ed incide su eventuali fenomeni di inquinamento. Nel primo caso è necessario conoscere le caratteristiche degli orizzonti profondi, nel secondo caso è indispensabile tenere in considerazione la natura della lettiera e degli strati organici derivati dalla sua trasformazione. Entrambi gli obiettivi vengono raggiunti con un campionamento dai diversi orizzonti del suolo.
I cambiamenti delle caratteristiche del suolo in senso orizzontale sono quasi sempre conseguenza della variazione della natura della roccia madre, ma possono dipendere anche da asportazioni e rideposizioni di materiale terroso per erosione e smottamento.
La variabilità in senso orizzontale è ulteriormente incrementata dalla presenza di barriere vegetali arboree e arbustive (limitanti sia la visione d'insieme che la percorribilità nelle aree forestali), di lettiera e piante sradicate (che rendono difficoltoso il riconoscimento della morfologia delle superfici) e di estesi palchi radicali (capaci di impedire il campionamento in vicinanza dei fusti).
In presenza di limitazioni di questo genere è opportuno effettuare il prelevamento avvalendosi della collaborazione di rilevatori esperti di ambienti e suoli forestali.

3. Strumentazione

Gli strumenti necessari per il campionamento devono essere costruiti con materiali e modalità che non possano influenzare le caratteristiche del suolo che si vogliono determinare.
Sono necessari:
- sonda o trivella;
- coltello robusto;
- vanga;
- piccone;
- telone asciutto e pulito di circa 2 m^2;
- contenitori di capacità di almeno 1 litro, dotati di adeguato sistema di chiusura.

4. Epoca di prelevamento

L'epoca di prelevamento dev'essere scelta in relazione alla finalità dell'indagine.

5. Zona di campionamento

5.1. Analisi di caratterizzazione

Individuare la zona di campionamento delimitando un'area che sia omogenea per:
- aspetto fisico;
- materiali presenti in superficie (lettiera, materiali legnosi grossolani, suolo minerale direttamente in superficie, pietrosità e rocciosità);
- forma di governo;
- composizione della copertura arborea, arbustiva ed erbacea;
- interventi selvicolturali passati.

Nel caso si disponga di una carte dei suoli, individuare la zona di campionamento all'interno di una sola unità pedologica.

5.2. Analisi di controllo

Individuare la zona che si presume abbia subito l'alterazione e, se possibile, una zona di confronto non alterata, ma con caratteristiche analoghe.

5.3. Analisi diagnostica comparativa

Individuare le due (o più) aree che abbiano le maggiori differenze di comportamento, ovvero quelle dove il fenomeno che si intende esaminare si manifesta con chiara evidenza e quello dove non si manifesta.

6. Numero e ripartizione dei campioni elementari

6.1. Analisi di caratterizzazione

Il numero e la dimensione delle unità di campionamento dipendono dal dettaglio che si intende raggiungere. In ogni caso, il prelevamento dei campioni deve essere effettuato in almeno 6 unità di campionamento per ogni ettaro dell'area individuata.

Durante il campionamento evitare i bordi della zona da campionare e le aree dove:
- sono stati accumulati e/o bruciati residui di precedenti tagli;
- la caduta di fusti ha rimescolato il suolo;
- affiora il sottosuolo;
- ristagna l'acqua.

Individuare un congruo numero di unità di campionamento circolari che contengano tutte il medesimo numero di fusti, localizzandole secondo uno schema di campionamento casuale semplice.

All'interno di ogni unità di campionamento prelevare casualmente almeno tre campioni elementari (a circa 1 metro di distanza da uno dei tronchi, ad una distanza intermedia tra due tronchi e in una zona coperta solo da fronde distanti dai tronchi).

6.2. Analisi di controllo

Per il controllo degli effetti di una sorgente puntiforme di alterazione o inquinamento effettuare un campionamento sistematico secondo uno schema a griglia circolare, localizzando i punti di campionamento all'intersezione di cerchi concentrici con le linee che uniscono le principali otto direttrici del compasso (Metodo I.1, Figura 4) Negli altri casi effettuare un campionamento casuale stratificato, considerando la zona alterata e la zona di controllo come strati distinti. All'interno di ogni zona procedere come indicato al punto 6.1.

6.3. Analisi diagnostica comparativa

Seguire la procedura riportata al punto 6.2, scegliendo un numero adeguato di unità di campionamento in ognuna delle zone da porre a confronto. Il numero di unità di campionamento di ciascuna zona dovrà essere proporzionale all'area della superficie della stessa zona.

7. Profondità di prelevamento

Effettuare il prelevamento sulla base della profondità interessata dalla maggior parte delle radici oppure in funzione delle caratteristiche del fenomeno che si intende controllare. Evitare comunque di mescolare il suolo proveniente da orizzonti diversi.

8. Esecuzione del prelevamento

Individuato il sito di campionamento, eliminare, se necessario, la vegetazione che copre il suolo.
Delimitare il sito di campionamento e prelevare in successione gli orizzonti organici utilizzando un coltello.
Introdurre verticalmente la sonda fino alla profondità voluta, estrarre la carota di suolo e sistemarla su un telone asciutto e pulito.
Ripetere l'operazione fino a raggiungere la profondità voluta. Sistemare le carote di suolo sul telone secondo l'ordine di prelevamento, suddividerle in orizzonti e ricavare un campione elementare per ogni orizzonte.
Nel caso di suoli molto compatti o con elevata presenza di scheletro, che non permettono l'uso della sonda, scavare con la vanga e il piccone una piccola buca a pareti verticali fino alla profondità prescelta. Prelevare quindi una fetta verticale che interessi tutto la parete della buca, sistemarla sul telone e suddividerla secondo gli orizzonti presenti.

9. Formazione dei campioni

9.1. Campione globale

Nel caso di campionamento casuale (semplice o stratificato), sistemare tutti i prelievi di una stessa unità di campionamento su un telone e suddividerli in orizzonti, che vanno tenuti separati.
Mescolare il materiale terroso proveniente dallo stesso orizzonte e omogeneizzarlo accuratamente.
Nel caso di campionamento sistematico, mantenere separati i diversi campioni elementari, ognuno dei quali costituisce un campione globale.

9.2. Campione finale

Se non è necessaria una riduzione della quantità del materiale prelevato, ogni campione globale costituirà un campione finale.
Se la quantità del campione dev'essere ridotta, stendere il materiale terroso su un telone, omogeneizzarlo e distribuirlo su tutta la superficie. Prelevare casualmente una decina di campioni, ciascuno di circa 50 g, riunirli per formare uno o più campioni finali, ciascuno del peso di circa 500 g.

10. Condizionamento dei campioni finali e verbale di campionamento

Procedere come riportato ai paragrafi 11. e 12. del Metodo I.1.

II - PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE GRANULOMETRICA DEL CAMPIONE

Metodo II.1

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE E DETERMINAZIONE DELLO SCHELETRO

1. Principio

Il metodo di preparazione del campione da sottoporre ad analisi è finalizzato a consentire che:
- la più piccola pesata prevista dai metodi di analisi sia rappresentativa del suolo in esame;
- non vengano apportate modificazioni di composizione tali da alterare sensibilmente le varie solubilità nei differenti reattivi estraenti;
- possa essere valutata la quantità di particelle con diametro inferiore a 2 mm.

2. Definizioni

Campione per il laboratorio
Quantità di suolo prelevata secondo un piano di campionamento definito e consegnata al laboratorio.
Campione grezzo per l'analisi
Aliquota rappresentativa del campione per il laboratorio.
Terra fine
Aliquota del campione grezzo per l'analisi, essiccata alla temperatura massima di 40°C e passata per setaccio con maglie da 2 mm.
Aggregato
Insieme di particelle "elementari" cementate da costituenti organici e/o inorganici.
Scheletro
Particelle singole presenti nel suolo che non passano attraverso il setaccio con maglie da 2 mm.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- stufa a ventilazione (facoltativa);
- matterello ricoperto di gomma;
- apparecchio per la frantumazione degli aggregati (facoltativo);
- setaccio in ottone o nylon con luce netta delle maglie da 2 mm;
- setaccio in ottone o nylon con luce netta delle maglie da 0.5 mm;
- setaccio in ottone o nylon con luce netta delle maglie da 0.2 mm;
- mortaio di agata.

4. Procedimento

4.1. Campione secco all'aria, setacciato a 2 mm (Terra fine)

Stendere tutto il campione per il laboratorio su una superficie piana, asciutta e pulita.
Dopo accurata omogeneizzazione, separare da più punti, casualmente diversi, aliquote rappresentative che, riunite, costituiscono il campione grezzo per l'analisi.
Trasferire il campione grezzo per analisi su vassoio di carta o di plastica in uno strato di 1-2 cm ed essiccarlo all'aria, in ambiente protetto, a temperatura ambiente.
Eccezionalmente, il campione grezzo per analisi può essere essiccato in stufa a ventilazione forzata a temperatura non superiore a 40°C.

Pesare il campione a temperatura ambiente.
Frantumare gli aggregati con un matterello ricoperto di gomma e passare il campione per setaccio con maglie da 2 mm per separare la terra fine.
In assenza di scheletro, per la frantumazione degli aggregati, si può utilizzare un opportuno apparecchio dotato di setaccio separatore.
Conservare non meno di 300 g di terra fine in contenitori puliti, asciutti, chiusi ermeticamente e chiaramente identificati.
Prima di effettuare le pesate per ciascuna determinazione analitica, omogeneizzare accuratamente il campione di terra fine.

4.2. Campione secco all'aria, setacciato a 2 mm (Scheletro)

Il materiale rimasto sul setaccio costituisce lo scheletro. Lavarlo con un getto d'acqua, per eliminare le particelle di terra fine eventualmente aderenti, essiccarlo e pesarlo.

4.3. Espressione dei risultati

La quantità di scheletro, che viene espressa in g · kg^{-1} senza cifre decimali, si ricava dalla relazione

$$C = 1000 \cdot \frac{M_1}{M_2}$$

dove

C = quantità di scheletro espressa in g kg^{-1}
M_1 = massa dello scheletro, espressa in grammi
M_2 = massa del campione grezzo per analisi, espressa in grammi.

4.4. Campione secco all'aria, setacciato a 0.5 mm

Pestare in mortaio di agata una aliquota rappresentativa del campione di terra fine e passarla per setaccio con maglie da 0.5 mm.
Il materiale, eventualmente rimasto sul setaccio, dovrà essere ulteriormente pestato, finché non passa tutto attraverso il setaccio.

4.5. Campione secco all'aria, setacciato a 0.2 mm

Pestare in mortaio di agata una aliquota rappresentativa del campione di terra fine e passarla per setaccio con maglie da 0.2 mm.
Il materiale, eventualmente rimasto sul setaccio, dovrà essere ulteriormente pestato, finché non passa tutto attraverso il setaccio.

5. Note

La terra fine viene utilizzata per quelle determinazioni analitiche da condurre su almeno 5 g di campione. Per particolari determinazioni o quando il metodo di analisi richiede quantità inferiori ai 5 g è più opportuno usare campioni secchi all'aria, setacciati a 0.5 o a 0.2 mm.

Metodo II.2
DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DEL CONTENUTO DI UMIDITÀ

1. Principio

L'umidità residua viene calcolata come differenza tra la massa di un campione di terra fine e la massa dello stesso campione dopo essiccamento a 105°C fino a massa costante.

2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- stufa termostatata in grado di mantenere una temperatura di 105°C (± 2°);
- pesafiltri (Ø 8 cm).

3. Procedimento

Pesare 20 g del campione di terra fine in un pesafiltri, preventivamente tenuto, per almeno 2 ore, in stufa a 105°C e tarato dopo raffreddamento in essiccatore.
Tenere per almeno 16 ore il pesafiltri, contenente il campione di terra fine, nella stufa già preriscaldata a 105°C.
Dopo raffreddamento in essiccatore, pesare il pesafiltri con precisione di 1 mg.

4. Espressione dei risultati

L'umidità si esprime in g kg^{-1}, con una cifra decimale.
Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione

$$C = 1000 \cdot \frac{M_0 - M_1}{M_0}$$

dove

C = umidità, espressa in g kg^{-1} di terra fine
M_0 = massa del campione prima dell'essiccazione, espressa in grammi
M_1 = massa del campione dopo l'essiccazione, espressa in grammi.

Il fattore di moltiplicazione f, per convertire i dati analitici ottenuti per il suolo secco all'aria in dati riferiti al suolo secco a 105°C, si calcola con la seguente espressione

$$f = \frac{M_0}{M_1}$$

dove i simboli hanno il significato visto sopra.

5. Note

Tenuto conto che i risultati analitici vengono riferiti al peso del campione di suolo secco in stufa a 105°C, il contenuto di umidità residua deve essere accertato prima di ogni altra determinazione analitica.
Per suoli la cui frazione organica è caratterizzata da elevato contenuto di composti volatili o facilmente ossidabili è opportuno procedere alla determinazione dell'umidità residua mantenendo il campione in stufa a 70°C per 48 ore. Deve essere precisato, tuttavia, che non c'è specifica temperatura che possa consentire la rimozione dell'umidità senza provocare perdita di costituenti organici.

Metodo II.3

DETERMINAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE CON DIAMETRO SUPERIORE A 2 mm PER SETACCIATURA A SECCO

1. Principio

La distribuzione delle dimensioni delle particelle presenti nel campione di suolo, limitatamente a quelle con diametro superiore a 2 mm, viene determinata per setacciatura a secco.

2. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore meccanico per setacci;
- setacci metallici con fori da 100, 20 e 2 millimetri, completi dei contenitori e degli opportuni coperchi;
- spazzola per setacci.

3. Procedimento

Trasferire nel setaccio a maglie più larghe circa 500 g del campione di suolo grezzo per analisi. Spazzolare la frazione trattenuta per rimuovere il suolo aderente allo scheletro. Pesare la quantità trattenuta con la precisione di 0,1 g.
La parte di suolo passata attraverso il primo setaccio deve passare, quindi, al setaccio con maglie più strette e così di seguito.

4. Espressione dei risultati

La quantità di ciascuna frazione di particelle con diametro superiore a 2 mm viene espressa in $g \cdot kg^{-1}$ senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = 1000 \cdot \frac{M_1}{M_2}$$

dove

C = quantità di ciascuna frazione di particelle, espressa in $g \cdot kg^{-1}$
M_1 = massa delle particelle trattenute dal setaccio, espressa in grammi
M_2 = massa del campione di suolo grezzo per analisi, espressa in grammi.

5. Note

Per la mancanza di accordo generalizzato sulle caratteristiche delle diverse frazioni (pietre, ciottoli e ghiaia), nelle dimensioni dei setacci consigliati ci si è riferiti alle seguenti definizioni:

pietre diametro > 100 mm
sassi o ciottoli 100 > d > 20 mm
ghiaia 20 > d > 2 mm.

Qualora si volesse effettuare una curva di distribuzione è opportuno utilizzare un maggior numero di setacci.

La quantità di campione prelevata in campo deve essere rappresentativa, in particolare se deve essere determinata con accuratezza la quantità delle particelle più grossolane. Nella Tabella 1 vengono riportate le quantità minime di campione di suolo da prelevare.

Tabella 1 - Quantità minima di campione di suolo da prelevare

Diametro massimo del materiale che forma più del 10 % del suolo (mm)	Quantità minima di campione da prelevare (kg)
50	35
25	5
20	2
<20	1

Metodo II.4

DISPERSIONE DEL CAMPIONE DI SUOLO PER L'ANALISI GRANULOMETRICA

1. Principio

Per la caratterizzazione fisico-meccanica del suolo è necessario garantire una dispersione ottimale delle particelle presenti nel campione utilizzato per l'analisi.
Si procede, dapprima, alla parziale o totale eliminazione delle sostanze flocculanti o cementanti e, successivamente, alla dispersione fisica.

2. Reagenti

- Acetone (CH_3COCH_3)
- **Perossido di idrogeno (H_2O_2) [30 % m/m in acqua (ρ = 1,122)]**
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di sodio esametafosfato**
  Trasferire in un bicchiere di vetro da 500 mL, contenente circa 250 mL di H_2O, 40 g di sodio esametafosfato e 10 g di sodio carbonato. Agitare su agitatore elettromagnetico fino a completa solubilizzazione dei reagenti e trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con H_2O. Determinare l'esatta concentrazione, essiccando a 105°C dopo aver evaporato su bagnomaria un volume noto della soluzione. La concentrazione (g · L^{-1}) sarà data dal rapporto tra la massa pesata dopo l'essiccamento (M in g) e il volume prelevato (V in mL), moltiplicato per 1000.
- **Sodio ditionito ($Na_2S_2O_4$)**
- **Soluzione diluita (100 mL · L^{-1}) di acido acetico**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 100 mL di acido acetico (CH_3COOH) [(99,9% (ρ = 1,0499)]. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) sodio acetato, tamponata a pH 5**
  Sciogliere in H_2O, in bicchiere da 500 mL, 136,08 g di sodio acetato (CH_3COONa).
  Portare il valore di pH a 5 per aggiunta di soluzione diluita di acido acetico. Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di bario cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 24,43 g di bario cloruro ($BaCl_2$).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di argento nitrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 16,98 g di argento nitrato ($AgNO_3$).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (100 g · L^{-1}) di sodio cloruro (NaCl)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 100 g di sodio cloruro (NaCl).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (satura) di sodio cloruro (NaCl)**
- **Soluzione tampone di citrato-bicarbonato**
  Preparare una soluzione 0,3 moli L^{-1} di sodio citrato (88,4 g · L^{-1}). Aggiungere 125 mL di una soluzione 1 mole L^{-1} di sodio bicarbonato (84 g · L^{-1}) a ciascun litro della soluzione di citrato di sodio.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:

- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1} a scuotimento orizzontale;
- agitatore elettromagnetico;
- bagnomaria;
- centrifuga;
- frullatore per terreno.

4. Procedimento

4.1. Rimozione dei sali solubili

Nei suoli con conduttività elettrica dell'estratto acquoso 2:1 maggiore di 1 dS m^{-1} è necessario procedere alla rimozione dei sali solubili.

Trasferire in tubo da centrifuga da 250 mL una quantità pesata del campione di terra fine. Aggiungere 100 mL di H_2O, agitare, centrifugare ed allontanare per decantazione il surnatante limpido. Aggiungere 50 mL di H_2O e ripetere le operazioni precedenti finché la conduttività elettrica della soluzione centrifugata non risulti inferiore a 1 dS m^{-1} Eventualmente, verificare che siano assenti ioni cloruro e solfato utilizzando saggi qualitativi che prevedono l'aggiunta a distinte porzioni di soluzione centrifugata, rispettivamente, di qualche goccia della soluzione (1 mole · L^{-1}) di argento nitrato e della soluzione (1 mole L^{-1}) di bario cloruro.

Per il caso di suoli gessosi si rinvia a testi specializzati (Gee e Bauder, 1986).

4.2. Rimozione dei carbonati

Si possono rimuovere con il procedimento già descritto (paragrafo 4.1) aggiungendo nell'acqua del primo lavaggio 10 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di sodio acetato tamponata a pH 5. Di norma la rimozione dei carbonati non viene eseguita ed è del tutto sconsigliata nei suoli calcarei.

4.3. Rimozione della sostanza organica

Il campione di suolo, eventualmente pretrattato per la rimozione dei sali solubili e dei carbonati, si trasferisce quantitativamente con H_2O (25 mL) in un bicchiere da 1000 mL. Si aggiungono 5 mL di perossido di idrogeno e si agita con una bacchetta di vetro. Se si forma una grande quantità di schiuma, si raffredda il bicchiere dall'esterno sistemandolo in una vaschetta contenente acqua e ghiaccio. Continuare l'aggiunta di H_2O_2 finché non si nota più formazione di schiuma. Completare la distruzione della sostanza organica per riscaldamento a 90°C e successive aggiunte di H_2O_2. Riscaldare ancora per almeno un'ora dopo l'ultima aggiunta di perossido di idrogeno. Trasferire il campione in un tubo da centrifuga da 250 mL, lavando bene con H_2O le pareti del bicchiere.

Centrifugare e allontanare per decantazione il liquido limpido sovrastante.

4.4. Rimozione degli ossidi di ferro

Aggiungere circa 150 mL di soluzione tampone di sodio citrato-bicarbonato al tubo da centrifuga contenente il campione pretrattato come indicato in precedenza. Dopo agitazione e dispersione del campione, aggiungere 3 g di sodio ditionito, gradualmente per evitare che si formi schiuma. Trasferire il tubo da centrifuga su bagnomaria riscaldato a 80°C e agitare continuamente per 20 minuti. Successivamente, aggiungere 10 mL della soluzione satura di sodio cloruro, centrifugare e decantare il surnatante. Se il campione si presenta ancora colorato, ripetere il trattamento. Lavare il campione con 50 mL di soluzione di cloruro di sodio (100 g · L^{-1}) e due volte con H_2O. Dopo ogni aggiunta di soluzione salina o di H_2O è necessario agitare, centrifugare e decantare il surnatante. Se questo non appare limpido, centrifugare ad un più elevato numero di giri dopo aver aggiunto, eventualmente, 10 mL di acetone.

Di norma la rimozione degli ossidi di ferro non viene eseguita ed è sconsigliata per i suoli caratterizzati da elevato contenuto di questi composti.

4.5. Dispersione chimico-fisica

Trasferire il campione pretrattato come indicato in precedenza in un bicchiere 500 mL. Portare a secco su bagnomaria e, successivamente, in stufa a 105°C. Dopo raffreddamento, pesare e registrare la massa (*M*) con la precisione di 0.001 g. A questo materiale o alla terra fina eventualmente non trattata, aggiungere 250 mL di H_2O ed una quantità della soluzione di sodio esametafosfato secondo il metodo di separazione che verrà usato. Mescolare con una bacchetta di vetro.

4.6. Dispersione fisica

Seguire uno dei due seguenti procedimenti:

a) lasciare riposare la sospensione nel bicchiere per 24 ore. Trasferirla quantitativamente nel frullatore e tenerla in agitazione per 5 minuti;

b) trasferire quantitativamente la sospensione in una bottiglia e tenerla in agitazione per una notte.

5. Note

Per la dispersione del campione non risulta opportuno il procedimento che utilizza gli ultrasuoni in quanto al momento la metodologia non è sufficientemente standardizzata e valida per tutti i tipi di suolo (Gee e Bauder, 1986).
Indicare in ogni caso il trattamento adottato per la preparazione del campione, tenuto conto della specifica influenza sul risultato dell'analisi.

6. Bibliografia

Gee G.W., Bauder J.W. 1986. Particle-size Analysis. Methods of Soil Analysis. Part I. Physical and Mineralogical Methods- II Ed. AM. Inc., SSSA Inc. Madison ,Wi. USA

Metodo II.5

DETERMINAZIONE DELLA GRANULOMETRIA PER SETACCIATURA AD UMIDO E SEDIMENTAZIONE (METODO DELLA PIPETTA)

1. Principio

La determinazione si basa sul prelievo della sospensione di particelle con diametro inferiore a 200 μm a diverse altezze ed a tempi prestabiliti.
Per separare le diverse frazioni di particelle è necessario fissare il tempo di prelevamento che è influenzato dalla temperatura, dalla profondità e dalla massa volumica reale delle particelle ed è ricavabile dalla legge di Stokes in cui si sostituisce la velocità (v) con il rapporto spazio diviso tempo (h/t).

2. Reagenti

- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di sodio esametafosfato**
  Trasferire in un bicchiere di vetro da 500 mL, contenente circa 250 mL di H_2O, 40 g di sodio esametafosfato [$(NaPO_3)_6$] e 10 g di sodio carbonato ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$). Agitare su agitatore elettromagnetico fino a completa solubilizzazione dei reagenti e trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con H_2O. Determinare l'esatta concentrazione, essiccando a 105°C dopo aver evaporato su bagnomaria un volume noto della soluzione. La concentrazione (g L^{-1}) sarà data dal rapporto tra la massa pesata dopo l'essiccamento (*M* in g) e il volume prelevato (V in mL), moltiplicato per 1000.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore ad asta (asta di ottone di circa 50 cm fissata al centro di una piastra circolare perforata di ottone o di plastica) (Figura 1);
- bagnomaria;
- bagno termostatico;
- pipetta per campionamento da 10 mL (Figura 2) con relativo supporto (Figura 3);
- pesafiltri di vetro (Ø 80 mm h 40 mm; Ø 60 mm · h 35 mm);
- setacci metallici a maglie da 200 μm, 50 μm e 20 μm;
- stufa a ventilazione.

4. Procedimento

Per avere una massa sufficiente delle diverse particelle con diametro inferiore a 2000 μm, utilizzare una quantità del campione di terra fine pari a 10 g per i suoli argillosi, 20-40 g per i suoli a tessitura equilibrata e 80-100 g per i suoli sabbiosi.
Al campione trattato, con tutti o solamente alcuni dei metodi riportati (Metodo II.4), aggiungere 10 mL della soluzione di sodio esametafosfato. Dopo aver eseguito le dispersioni chimico-fisica e fisica, trasferire la sospensione nel sedimentatore (cilindro da 1000 mL), facendola passare per setaccio a maglie da 200 μm. Lavare con H_2O (precedentemente portata alla temperatura a cui deve avvenire la sedimentazione) il frullatore o la bottiglia e aggiungere le acque di lavaggio al cilindro facendole passare sempre attraverso il setaccio. Continuare a lavare accuratamente il materiale trattenuto dal setaccio finché le acque di lavaggio risultano limpide. Trasferire il materiale in un pesafiltro di vetro. Far evaporare su bagnomaria, essiccare in stufa a 105°C e pesare dopo raffreddamento. Registrare la massa (S).

Portare la sospensione, raccolta nel cilindro, al volume di 1000 mL (V_t) con H_2O. Agitare con l'agitatore e sistemare il cilindro o in un bagno termostatato o in ambiente termostatato (per esempio a 20°C).
Al tempo previsto per ogni frazione di particelle, prelevare con una pipetta di volume noto (V_p) un campione della sospensione e trasferirlo in una capsula tarata. Dopo evaporazione dell'acqua su bagnomaria, essiccare la capsula in stufa a 105°C, raffreddarla in essiccatore e pesarla.
Nella Tabella 1 si riportano i tempi di sedimentazione previsti per particelle di diametro diverso.

Tabella 1 - Tempi di sedimentazione per una temperatura di 20°C, una massa volumica reale di 2600 kg · m^{-3} e una concentrazione di esametafosfato di 0,5 g · L^{-1}

Diametro delle particelle non sedimentate	Tempo di sedimentazione	Profondità di prelevamento	Frazione
< 50 μm	1' 55"	25 cm	B
< 20 μm	4' 48"	10 cm	C
< 2 μm	8 h	10 cm	D
< 2 μm	4 h	5 cm	D

Per temperature diverse da 20°C, i tempi di sedimentazione riportati nella Tabella 1 vanno moltiplicati per un fattore di correzione (Tabella 2).

Tabella 2 - Fattori di correzione dei tempi di sedimentazione per la temperatura

Temperatura °C	Fattore
10	1,303
15	1,135
20	1,000
25	0,888
30	0,800

5. Espressione dei risultati

La quantità delle diverse frazioni di particelle viene espressa in g · kg^{-1}, senza cifre decimali della terra fine (dalla quale sono state eliminate tutte o parte delle sostanze flocculanti o cementanti) essiccata a 105 °C e sottoposta a dispersione.
Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

Sabbia grossa in g · kg^{-1} = S · 1000/*M*

Sabbia fine in g kg^{-1} si calcola detraendo da 1000 la massa totale di tutte le altre frazioni

Limo grosso in g kg^{-1} = (B - C) · r · 1000/*M*

Limo fine in g kg^{-1} = (C - D) · r ·1000/*M*

Argilla in g kg^{-1} = (D - E) · r · 1000/*M*

dove

S = massa della frazione sabbia grossa (Ø > 200 μm)
B = massa della frazione limo grosso (Ø < 50 μm)
C = massa della frazione limo fine (Ø < 20 μm)
D = massa della frazione argilla (Ø < 2 μm)
E = quantità di sodio esametafosfato presente nel volume della sospensione prelevato
M = massa della terra fine (dalla quale sono state eliminate tutte o parte delle sostanze flocculanti o cementanti) essiccata a 105 °C (Metodo II.4, paragrafi 4.5 e 4.6) e sottoposta a dispersione
r = Vt/Vp.

6. Note

Dalla massa della frazione argilla deve essere sottratta la quantità di sodio esametafosfato presente nel volume della sospensione prelevato.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$E = C_e \cdot (V_d/V_t) \cdot V_p$$

dove

C_e = concentrazione della soluzione di sodio esametafosfato in g L^{-1}
V_d = volume della soluzione di sodio esametafosfato usata per la dispersione (10 mL)
V_t = volume totale della sospensione di terra fine (1000 mL)
V_p = volume della sospensione prelevato con la pipetta (10 mL).

Per un valore di C_e pari a 50 g L^{-1} si ottiene $E = V_p \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ e per un volume della sospensione prelevato con pipetta di 10 mL si ha

$$E = 0{,}005 \text{ g}$$

Utilizzare pesafiltri di vetro perché quelli di plastica resistenti alle temperature di 105°C sono attaccati dalla soluzione alcalina di esametafosfato.
La profondità del prelevamento con la pipetta è calcolata dalla superficie della sospensione. Dopo ogni prelevamento la profondità si calcola dalla nuova superficie.
In alternativa all'utilizzazione della pipetta per il prelevamento della sospensione (paragrafo 3) si possono impiegare i levigatori di Esenwein o di Andreasen.
Sono state proposte numerose versioni modificate del metodo della pipetta per ridurre i tempi di analisi. Indorante et al. (1990) prelevano automaticamente la sospensione del campione a 5 cm di profondità per la sola frazione argilla (Ø < 2 μm) e con successivo setacciamento (setaccio a maglie con Ø <50 μm) determinano la frazione sabbia, calcolando per differenza la frazione limo.
Moshrefi (1993) preleva dalla sospensione le frazioni limo e argilla utilizzando siringhe inserite orizzontalmente a diverse altezze attraverso strisce di silicone che coprono fessure longitudinali del cilindro di sedimentazione.

7. Bibliografia

Indorante S. J., Follmer L. R., Hammer R. D., Koenig P. G.1990. Particle-size analysis by a modified pipette procedure. Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 560-563.

Moshrefi N. 1993. A new method of sampling soil suspension for particle-size analysis Soil Sci. 155: 245-248.
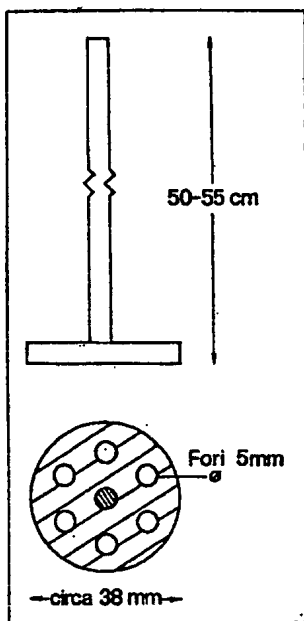
Figura 1 - Agitatore in materiale non corrodibile
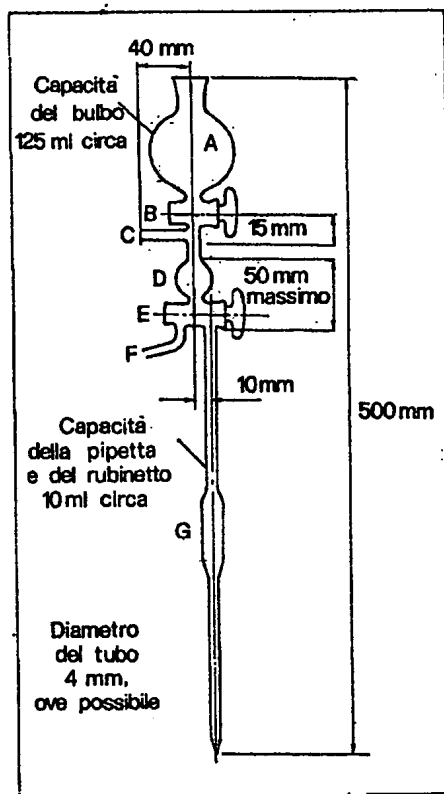
Figura 2 - Pipetta da campionamento
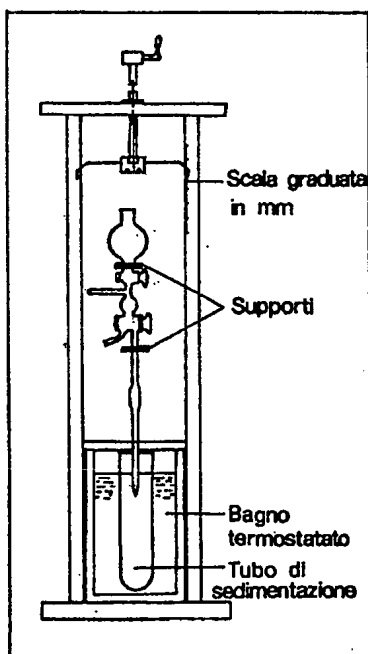
Figura 3 - Supporto per la pipetta da campionamento

Metodo II.6

DETERMINAZIONE DELLA GRANULOMETRIA PER SETACCIATURA AD UMIDO E CON L'IMPIEGO DELL'IDROMETRO

1. Principio

Il principio si fonda sull'impiego dell'idrometro per misurare la massa volumica della sospensione suolo-acqua dopo un tempo di sedimentazione prestabilito, risalendo, successivamente, alla distribuzione delle particelle elementari di dimensioni diverse.
Il metodo che si riporta descrive una procedura semplificata ma largamente utilizzata, anche se i risultati ottenuti possono risultare non privi di approssimazione.
Per determinazioni analitiche non di routine e per la taratura dell'idrometro si consiglia di utilizzare il metodo dell'idrometro nella sua procedura completa (Patruno et al., 1997).

2. Reagenti

- **2-ottanolo**
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di sodio esametafosfato**
  Trasferire in un bicchiere di vetro da 500 mL, contenente circa 250 mL di H_2O, 40 g di sodio esametafofato e 10 g di sodio carbonato. Agitare su agitatore elettromagnetico fino a completa solubilizzazione dei reagenti e trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con H_2O. Determinare l'esatta concentrazione, essiccando a 105°C dopo aver evaporato su bagnomaria un volume noto della soluzione.
  La concentrazione (g L^{-1}) sarà data dal rapporto tra la massa pesata dopo l'essiccamento (*M* in g) e il volume prelevato (V in mL), moltiplicato per 1000.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore ad asta (asta di ottone di circa 50 cm fissata al centro di un piastra circolare perforata di ottone o plastica) (Metodo II.5, Figura 1);
- bagno termostatico;
- cilindri per idrometro di Bouyoucos con diametro di circa 60 mm, tarati a 1000 mL (ASTM CL 271);
- idrometro con scala Bouyoucos in g L^{-1}) (ASTM 152 H);
- pesafiltri di vetro (Ø 80 mm h 40 mm; Ø 60 mm h 35 mm);
- setacci metallici a maglie da 200 μm, 50 μm e 20 μm;
- stufa a ventilazione.

4. Procedimento

Trasferire in bicchiere da 500 mL 40 g (60-100 g per i suoli sabbiosi) del campione di terra fine. Aggiungere 250 mL di H_2O e 100 mL di soluzione (50 g · L^{-1}) di sodio esametafosfato. In genere, quando si utilizza l'idrometro si procede solamente al trattamento previsto per la dispersione fisica (Metodo II.4, paragrafo 4.6 a). Se viene impiegato l'agitatore (Metodo II.4, paragrafo 4.6 b), il campione secco all'aria, pesato, può essere posto direttamente nella bottiglia. E' necessario, però, determinare l'umidità su a parte un altro campione.
Dopo aver eseguito la dispersione fisica, trasferire la sospensione nel sedimentatore (cilindro da 1000 mL). Portare a volume con H_2O (precedentemente portata alla stessa temperatura a cui deve avvenire la sedimentazione). Agitare con l'agitatore e sistemare il cilindro in un bagno termostatato o

in un ambiente termostatato (per esempio a 20°C). Se la superficie della sospensione è coperta di schiuma, aggiungere una goccia di 2-ottanolo. Immergere con cura l'idrometro nella sospensione e, dopo 5 minuti, rilevare il valore della massa volumica (L_5). Rimuovere l'idrometro, lavarlo e asciugarlo. Dopo 24 ore, reinserire con cura l'idrometro nella sospensione e rilevare il valore della massa volumica (L_{24}). L'idrometro va inserito sempre 10 secondi prima di ogni rilevamento.
Dopo aver eseguito le letture, si passa la sospensione per setaccio a maglie da 50 µm, lavando più volte con acqua corrente il materiale trattenuto. Per migliorare la bagnabilità e aumentare la velocità del flusso, il setaccio può essere precedentemente bagnato con una soluzione saponosa. La frazione rimasta è trasferita in una capsula tarata, essiccata a 105°C, pesata dopo raffreddamento (A). Questo materiale viene passato per setaccio a maglie da 200 µm, lavato più volte con acqua corrente, trasferito in una capsula tarata, essiccato a 105°C e pesato (S).
Per correggere i valori rilevati dall'effetto della presenza del sodio esametafosfato è sufficiente eseguire parallelamente una prova in bianco inserendo l'idrometro, lavato ed asciugato, in una soluzione di sodio esametafosfato della stessa concentrazione della sospensione [100 mL di soluzione (50 g $\cdot$ L^{-1}) di sodio esametafosfato in 1000 mL di H_2O], contenuta in un cilindro da 1000 mL dello stesso tipo e tenuta, per tutta la durata della prova, alla stessa temperatura della sospensione (per esempio a 20°C). Ad ognuno dei tempi stabiliti registrare le letture (g $\cdot$ L^{-1}) della soluzione di sodio esametafosfato come Le_5 e Le_{24}.

5. Espressione dei risultati

La quantità delle diverse frazioni di particelle viene espressa in g $\cdot$ kg^{-1}, senza cifre decimali, della terra fine essiccata a 105°C e sottoposta a dispersione.
Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

Sabbia grossa in g $\cdot$ kg^{-1} = S 1000/*M*

Sabbia fine in g kg^{-1} = (A - S) 1000/*M*

Limo grosso in g kg^{-1} si calcola alla fine, detraendo da 1000 la massa totale di tutte le altre frazioni

Limo fine in g kg^{-1} = (L_{24} - L_5) 1000/*M*

Argilla in g $\cdot$ kg^{-1} = L_{24} $\cdot$ 1000/*M*

dove

A = massa della frazione Ø > 50 µm (sabbia grossa + sabbia fine)
S = massa della frazione Ø > 200 µm (sabbia grossa)
L_5 = lettura frazione Ø < 20 µm
L_{24} = lettura frazione Ø < 2 µm.
I valori delle letture L_5 ed L_{24} devono essere al netto dei valori delle letture Le_e e Le_{24}.

6. Note

La quantità di suolo da prelevare per la determinazione deve essere tale da consentire di leggere nella prima lettura, dopo 5 minuti, un valore inferiore al massimo della scala dell'idrometro e nell'ultima, dopo 24 ore, un valore superiore a quello della concentrazione della soluzione di sodio esametafosfato usata.
I tempi di 5 minuti e 24 ore sono corrispondenti, rispettivamente, alle frazioni con Ø di 20 e 2 µm.

7. Bibliografia

Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali. 1994. Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo con Commenti ed Interpretazioni. Roma, 1994.

Gee G.W., Bauder J.W. 1986. Particle-size Analysis. Methods of soil analysis. Part I. Physical and Mineralogical Methods. II Ed. A.M.S.A. Inc. , S.S.S.A. Inc. Madison, Wi. USA.

Karla Y.P., Maynard D.G. 1991. Particle-size Analysis. Methods Manual for Forest Soil and Plant Analysis. Forestry Canada. Northwest Region. Information Report NOR-X-319.

Patruno A., Cavazza L., Castrignanò A. 1997. Metodi di Analisi Fisica del Suolo. Parte III,1. FrancoAngeli, Milano, Italia.

Sheldrick B.H., Wang C. 1993. Particle-size Distribution. *In*: Soil Sampling and Methods of Analysis.(Martin R. Carter, Ed.). CSSS Lewis Publishers. Boca Raton, Florida USA.

III - REAZIONE

Metodo III.1

DETERMINAZIONE DEL GRADO DI REAZIONE (pH)

1. Principio

Il pH è determinato per via potenziometrica, dopo taratura del sistema di misura, su sospensioni di:
suolo-acqua
i valori ottenuti non rispecchiano fedelmente il valore dei pH in campo, ma sono indicativi del grado di reazione del sistema;
suolo-soluzione di sali neutri (KCl o CaCl2)
i valori ottenuti sono maggiormente correlati al grado di saturazione e alla natura del complesso di scambio;
suolo-soluzione di NaF
i valori ottenuti servono per caratterizzare gli andisuoli.

2. Reagenti

- **Soluzioni tampone del commercio pronte all'uso (pH = 4, 7, 10)**
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 74,6 g di potassio cloruro (KCl). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di calcio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,11 g di calcio cloruro ($CaCl_2$) (o 1,47 g di $CaCl_2 \cdot 2H_2O$).
  Portare a volume con H_2O.
  Il valore della conduttività elettrica deve essere compreso tra 2,24 e 2,40 dS · m^{-1} a 25°C.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido fluoridrico**
  Aggiungere a 800 mL di H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 3,6 mL di acido fluoridrico (HF) [50% (ρ = 1,155)].
  Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in una bottiglia di materiale plastico.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di sodio fluoruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 45 g di sodio fluoruro (NaF).
  Portare a volume con H_2O.
  Trasferire in una bottiglia di materiale plastico e lasciare a riposo per due giorni, agitando occasionalmente.
  Trasferire 50 mL del decantato in un bicchiere di materiale plastico.
  Il pH della soluzione dovrebbe essere compreso tra 7,2 e 8,1.
  Se il valore di pH dovesse risultare più elevato, correggerlo con l'aggiunta di qualche goccia della soluzione 0,1 moli L^{-1} di HF.

3. Apparecchiature

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- pH-metro con compensazione della temperatura, elettrodo di vetro con elettrodo di riferimento o elettrodi combinati;
- agitatore magnetico a velocità regolabile;
- bicchieri in materiale plastico;
- bacchette per agitazione in PVC.

4. Procedimento

4.1. Taratura del sistema di misura

Tarare il sistema di misura facendo uso di una soluzione tampone di riferimento avente pH vicino a quello del campione. Controllare la linearità dei sistema, facendo uso di almeno un'altra soluzione tampone di riferimento a pH diverso.

4.2. Misura del pH (in H_2O e in soluzione di KCl o $CaCl_2$)

Trasferire 10 g del campione di terra fine in un bicchiere da 50 mL Aggiungere 25 mL di H_2O o di ciascuna delle soluzione saline. Agitare per almeno due ore. Lasciare sedimentare la sospensione per alcuni minuti. Introdurre il sistema elettrodico nel surnatante e rilevare il valore di pH.

4.3. Misura del pH in soluzione di NaF

Trasferire 1 g del campione di terra fine in un bicchiere di materiale plastico da 100 mL. Aggiungere 50 mL della soluzione (1 mole · L^{-1}) di NaF. Agitare la sospensione per 60 secondi con bacchetta di PVC. Introdurre il sistema elettrodico nel surnatante. Agitare ancora per 30 secondi. Esattamente dopo altri 30 secondi leggere il valore di pH.

5. Espressione dei risultati

Il grado di reazione viene espresso come unità di pH, con una cifra decimale.

6. Note

La misura del valore di pH in soluzione di $CaCl_2$ è, con molta probabilità, il metodo più usato per definire il grado di reazione del suolo. Infatti, come riportato da Peech (1965), da Conyers e Davey (1988) e da Davey a Conyers (1988), in presenza di calcio cloruro, il valore di pH:

- non risulta influenzato, entro certi limiti, dal rapporto suolo : soluzione;
- è praticamente indipendente da limitata concentrazione di sali solubili;
- corrisponde con buona approssimazione al grado di reazione accertato in pieno campo per i suoli coltivati;
- non risente degli errori dovuti al potenziale di giunzione liquida, tenuto conto che la sospensione resta flocculata;
- è praticamente coincidente per i campioni umidi e secchi all'aria;
- non varia anche dopo prolungata conservazione del campione secco all'aria.

Non conservare le soluzioni tampone per tempi lunghi.

Pulire e rigenerare regolarmente e con accuratezza gli elettrodi.

7. Bibliografia

Conyers, M. K. e Davey, B.G. 1988. Observations on some routine methods for soil pH determination. Soil Sci. 145 : 29 - 36.

Davey, B.G. e Conyers, M.K. 1988. Determining the pH of acid soils. Soil Sci. 146: 141 - 150.

Peech, M. 1965. Hydrogen-ion activity. *In*: Methods of Soil Analysis. 2nd part. (C.A. Black, Ed.) Agron. Monogr. no 9. ASA and SSSA, Madison, WI. p. 914 - 926.

IV - SALINITÀ

Metodo IV.1
DETERMINAZIONE DELLA CONDUTTIVITÀ ELETTRICA

1. Principio

Il metodo consiste nella determinazione diretta (strumentale) della conduttività elettrica in estratti acquosi del suolo. Possono essere utilizzati estratti:
- a saturazione (*pasta satura*);
- a rapporto acqua /suolo 5:1 (*estratto acquoso 5:1*);
- a rapporto acqua/suolo 2:1 (*estratto acquoso 2:1*).

2. Reagenti

- **Soluzione (0,1 %) di sodio esametafosfato**

  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,1 g di sodio esametafosfato $[(NaPO_3)_6]$. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard (0,1 moli · L^{-1}) di potassio cloruro**

  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 7,455 g di potassio cloruro (KCl). Portare a volume in H_2O.
- **Soluzione standard (0,02 moli · L^{-1}) di potassio cloruro**

  Prelevare, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 mL della soluzione di KCl 0,1 moli L^{-1}. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard (0,002 moli · L^{-1}) di potassio cloruro**

  Prelevare, in matraccio tarato da 1000 mL, 20 mL della soluzione di KCl 0,1 moli · L^{-1}. Portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- pompa a vuoto;
- imbuti di Büchner (∅ = 10 cm);
- conduttivimetro con cella di misura;
- capsule di porcellana a fondo tondo (∅ = 13 cm);
- spatola di corno o di legno.

4. Procedimento

4.1. Preparazione dell'estratto a *pasta satura*

Disporre a forma di cono 100-150 g del campione di terra fine in capsula di porcellana a fondo tondo. Aggiungere lentamente, facendola scorrere lungo la parete interna della capsula, una quantità di H_2O sufficiente a imbibire il campione. Coprire con un vetro e lasciare a riposo per una notte. Successivamente, rimescolare la pasta con la spatola e, con piccole aggiunte di terra fine o di H_2O, cercare di ottenere una pasta fluida, brillante, che scorra bene quando è presa con la spatola.

Il punto di saturazione è superato quando si osserva la presenza di acqua libera in un solco praticato con la spatola, non viene ritenuto ancora raggiunto quando il solco stenta a chiudersi.

La pasta satura viene immediatamente filtrata sotto vuoto su imbuto di Buchner.

Aggiungere 1 goccia di soluzione (0,1 %) di sodio esametafosfato [$(NaPO_3)_6$] a ogni 25 mL di estratto.

4.2. Preparazione dell'*estratto acquoso 5:1*

Trasferire, in un matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL, 30 g del campione di terra fine. Aggiungere 150 mL di H_2O. Agitare meccanicamente per due ore e lasciare a riposo per altre due ore (se si ritiene che nel suolo possa essere presente calcio solfato, lasciare a riposo per una notte). Successivamente, filtrare su filtro di carta Whatman® n°42. Se il filtrato è torbido, ripassarlo sullo stesso filtro.
Aggiungere 1 goccia di soluzione (0,1 %) di sodio esametafosfato [$(NaPO_3)_6$] a ogni 25 mL di estratto.

4.3. Preparazione dell'*estratto acquoso 2:1*

Trasferire, in un matraccio conico di Erlenmeyer da 500 mL, 100 g del campione di terra fine. Aggiungere 200 mL di H_20. Agitare meccanicamente per due ore e lasciare a riposo per una notte. Successivamente, filtrare su filtro di carta (per esempio, Whatman® n°42). Se il filtrato è torbido, ripassarlo sullo stesso filtro.

4.4. Misura della conduttività elettrica

Utilizzando apparecchiatura che fornisce direttamente i valori di conduttività riportati a 25°C, è sufficiente rilevare il valore accertato, esprimendolo in $dS \cdot m^{-1}$

4.5. Misura della conduttanza

Utilizzando apparecchiatura che fornisce i valori di conduttanza è necessario, con l'impiego delle soluzioni standard di KCl, calcolare il fattore di cella (K). Successivamente, introducendo nel calcolo opportuno fattore di correzione (F), per riportare i valori a 25°C, è possibile risalire al valore di conduttività.

4.5.1. Calcolo del fattore di cella

Per il calcolo del fattore di cella viene utilizzata l'espressione

$$K = \frac{Ls}{G}$$

dove

K = fattore di cella
G = conduttanza di una delle soluzioni standard di KCl
L_s = conduttività della stessa soluzione standard di KCl (Tabella 1).

Tabella 1 - Conduttività (L_s) delle soluzioni standard di KCl a temperature diverse

Temperatura °C	Conduttività specifica ($dS \cdot m^{-1}$)		
	0,100	0,020 (moli · L-1)	0,002
15	10,480	2,243	0,239
20	11,670	2,501	0,266
15	12,880	2,765	0,293
30	14,120	3,936	0,321

4.5.2. Calcolo della conduttività elettrica

Per il calcolo della conduttività elettrica viene utilizzata l'espressione

$$L_s = G \cdot F \cdot K$$

dove

L_s = valore di conduttività elettrica a 25°C (dS m^{-1}) del campione di suolo
G = valore della conduttanza (dS m^{-1}) misurato
K = fattore di cella
F = fattore di correzione per riportare il valore della conduttività a 25°C (Tabella 2).

Tabella 2 - Fattore di correzione per riportare il valore della conduttività elettrica a 25°C

°C	F	°C	F	°C	F	°C	F
18,0	1,163	22,0	1,064	26,0	0,979	30,0	0,907
18,2	1,157	22,2	1,060	26,2	0,975	30,2	0,904
18,4	1,152	22,4	1,055	26,4	0,971	30,4	0,901
18,6	1,147	22,6	1,051	26,6	0,967	30,6	0,897
18,8	1,142	22,8	1,047	26,8	0,964	30,8	0,894
19,0	1,136	23,0	1,043	27,0	0,960	31,0	0,890
19,2	1,131	23,2	1,038	27,2	0,956	31,2	0,887
19,4	1,127	23,4	1,034	27,4	0,953	31,4	0,884
19,6	1,122	23,6	1,029	27,6	0,950	31,6	0,880
19,8	1,117	23,8	1,025	27,8	0,947	31,8	0,877
20,0	1,112	24,0	1,020	28,0	0,943	32,0	0,873
20,2	1,107	24,2	1,016	28,2	0,940	32,2	0,870
20,4	1,102	24,4	1,015	28,4	0,936	32,4	0,867
20,6	1,097	24,6	1,008	28,6	0,932	32,6	0,864
20,8	1,092	24,8	1,004	28,8	0,929	32,8	0,861
21,0	1,087	25,0	1,000	29,0	0,925	33,0	0,858
21,2	1,082	25,2	0,996	29,2	0,921	34,0	0,843
21,4	1,078	25,4	0,992	29,4	0,918	35,0	0,829
21,6	1,073	25,6	0,988	29,6	0,914	36,0	0,815
21,8	1,068	25,8	0,983	29,8	0,911	37,0	0,801

5. Interpretazione dei risultati

Il valore della conduttività a 25°C è proporzionale alla concentrazione dei sali nella soluzione del suolo.
Se la misura della conduttività è stata effettuata utilizzando l'estratto a *pasta satura*, si avrà:

sali solubili (meq L^{-1}) nell'estratto a *pasta satura* = 12,5 L_s

Anche se gli effetti della salinità sulle piante sono più strettamente correlati con il numero di millequivalenti di sali per litro di soluzione, tuttavia, in particolare per i suoli alcalini, è possibile tenere in conto anche la quantità in peso di sali nel suolo. Considerando per i diversi sali presenti un valore medio della massa equivalente pari a 51, sarà:

sali solubili (mg L^{-1}) nell'estratto a *pasta satura* = 640 · L_s

cioè:

$$\text{sali solubili (mg kg}^{-1}\text{) nel suolo} = 0{,}064\ L_S \cdot \frac{W}{1000}$$

dove

W = contenuto di acqua nel campione di suolo a *pasta satura*, espresso in g · kg^{-1}

Se la misura della conduttività è stata effettuata utilizzando gli *estratti acquosi 2:1 o 5:1,* i valori devono essere moltiplicati, rispettivamente, per 2 e per 5.

6. Note

L'aggiunta di sodio esametafosfato all'estratto consente di prevenire la precipitazione di calcio carbonato ($CaCO_3$). La quantità di soluzione (0,1 %) di $(NaPO_3)_6$ aggiunta aumenta la concentrazione del sodio di 0,05 μg mL^{-1} o 0,02 mmoli L^{-1} che risulta insignificante rispetto alle possibili perdite di calcio come $CaCO_3$.

I valori analitici ottenuti sull'estratto a *pasta satura* danno le indicazioni più valide sullo stato di salinità del suolo perché risultano collegabili, con formule empiriche, alla pressione osmotica della fase liquida e alla risposta delle piante coltivate.

I valori analitici ottenuti sull'*estratto 5:1* sono di più difficile interpretazione anche perché l'elevata diluizione turba gli equilibri tra scambiatori del suolo e soluzione estraente. Tuttavia, la preparazione dell'*estratto 5:1* è di facile esecuzione, richiede una quantità di campione poco elevata, risulta conveniente quando si devono studiare variazioni di salinità nello stesso suolo.

L'*estratto 2:1* trova utilizzazione, generalmente, per i suoli delle regioni umide e, in particolare, per quelli utilizzati per colture protette, intensamente fertilizzati.

Per la determinazione della conduttività elettrica e dei sali solubili, non utilizzare campioni di terra fine essiccati in stufa a 105°C. A questa temperatura, infatti, una parte del gesso ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) si trasforma nel composto semiidrato e più solubile ($CaSO_4 \cdot 0,5\ H_2O$).

Secondo il nuovo sistema internazionale delle unità di misura (unità SI), i valori di conduttività elettrica devono essere riportati in dS m^{-1} (deci-Siemens · $metro^{-1}$). Non è necessario operare alcuna correzione dal momento che i valori risultano numericamente uguali (mS cm^{-1} ≡ dS m^{-1}).

Metodo IV.2
DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DEI SALI SOLUBILI IN ACQUA

1. Principio

Il metodo consiste nella determinazione del contenuto di sali solubili presenti in estratti acquosi del suolo. Possono essere utilizzati estratti
- a saturazione (*pasta satura*);
- a rapporto acqua:suolo 5:1 (*estratto acquoso 5:1*).

I carbonati e i bicarbonati vengono determinati per titolazione potenziometrica, i cationi per spettrofotometria in assorbimento atomico, gli anioni con l'impiego della cromatografia ionica (*ion chromatography*).

Se le determinazioni vengono condotte su estratti a saturazione (*pasta satura*), è necessario accertare il contenuto di acqua trattenuta dal campione di suolo.

Di volta in volta, verranno indicati i reagenti e l'apparecchiatura necessari e il procedimento da seguire per la preparazione del campione e per la determinazione dei diversi ioni. Saranno riportate le modalità per l'espressione dei risultati.

2. Preparazione degli estratti acquosi del suolo

2.1. Reagenti

- **Soluzione (0,1 %) di sodio esametafosfato**

Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,1 g di sodio esametafosfato $[(NaPO_3)_6]$. Portare a volume con H_2O.

2.2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- pompa a vuoto;
- imbuti di Buchner (Ø = 10 cm);
- capsule di porcellana a fondo tondo (Ø = 13 cm);
- spatola di corno o di legno.

2.3. Procedimento

2.3.1. Preparazione dell'estratto a *pasta satura*

Disporre a forma di cono, in capsula di porcellana a fondo tondo, 100-150 g del campione di terra fine.

Aggiungere lentamente, facendola scorrere lungo la parete interna della capsula, una quantità di H_2O sufficiente a imbibire il campione. Coprire con un vetro e lasciare a riposo per una notte. Successivamente, rimescolare la pasta con la spatola e, con piccole aggiunte di terra fine o di H_2O, cercare di ottenere una pasta fluida, brillante, che scorra bene quando è presa con la spatola.

Il punto di saturazione è superato quando si osserva la presenza di acqua libera in un solco praticato con la spatola, non viene ritenuto ancora raggiunto quando il solco stenta a chiudersi.

La pasta satura viene immediatamente filtrata sotto vuoto su imbuto di Buchner.

Aggiungere 1 goccia di soluzione (0,1 %) di sodio esametafosfato $[(NaPO_3)_6]$ a ogni 25 mL di estratto.

2.3.2. Preparazione dell'*estratto acquoso 5:1*

Trasferire, in un matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL, 30 g del campione di terra fine. Aggiungere 150 mL di H_2O. Agitare meccanicamente per due ore e lasciare a riposo per altre due ore (se si ritiene che nel suolo possa essere presente calcio solfato, lasciare a riposo per una notte). Successivamente, filtrare su filtro di carta Whatman® n°42.

Se il filtrato è torbido, ripassarlo sullo stesso filtro.
Aggiungere 1 goccia di soluzione (0,1 %) di sodio esametafosfato [$(NaPO_3)_6$] a ogni 25 mL di estratto.

3. Determinazione gravimetrica del contenuto percentuale di acqua nel campione di suolo a *pasta satura* (PAPS)

3.1. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- stufa termostatata in grado di mantenere una temperatura di 105°C;
- pesafiltri (Ø = 8 cm).

3.2. Procedimento

Pesare circa due grammi del campione di suolo a *pasta satura* in un pesafiltri, preventivamente tenuto, per non meno di due ore, in stufa a 105°C e tarato dopo raffreddamento in essiccatore.
Tenere per almeno 16 ore il pesafiltri, contenente il campione di suolo a *pasta satura*, nella stufa già preriscaldata a 105°C.
Dopo raffreddamento in essiccatore, pesare il pesafiltri con precisione di 1 mg.

3.3. Espressione dei risultati

Il contenuto di acqua nel campione di suolo a *pasta satura* si esprime in $g\ 100\ g^{-1}$.
Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione

$$PAPS = 100\ \frac{M_0 - M_1}{M_0}$$

dove

PAPS = contenuto di acqua nel campione di suolo a *pasta satura*, espresso in $g \cdot 100\ g^{-1}$
M_0 = massa del campione prima dell'essiccazione, espressa in grammi
M_1 = massa del campione dopo l'essiccazione, espressa in grammi.

4. Determinazione del contenuto di ioni carbonato e bicarbonato

4.1. Reagenti

- **Soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Prelevare, in matraccio tarato da 1000 mL, 10 mL di soluzione titolata (1 mole L^{-1}) di acido solforico (H_2SO_4). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzioni tampone del commercio pronte all'uso (pH = 4, 7)**

4.2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- sistema automatico per titolazione potenziometrica, completo di titolatore, pH-metro standard, dispositivo di titolazione, buretta a riempimento automatico.

4.3. Procedimento

4.3.1. Titolazione potenziometrica

Prelevare con pipetta di precisione e trasferire in bicchiere da 100 mL 10 mL dell'estratto acquoso. Aggiungere 20 mL di H_2O bollita di recente e raffreddata a temperatura ambiente.
Inserire nella soluzione l'elettrodo di vetro del pH-metro standard del sistema automatico per titolazione potenziometrica. Titolare con soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di HCl fino al valore di pH 8,2. Il volume della soluzione acida impiegato sarà utilizzato per determinare il contenuto di ioni carbonato. Successivamente, titolare fino al valore di pH 4,5. Il volume della soluzione acida impiegato sarà utilizzato per determinare il contenuto di ioni bicarbonato.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

4.4. Espressione dei risultati

Il contenuto di ioni carbonato e bicarbonato viene espresso in mmoli kg^{-1}
Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

estratto a saturazione (*pasta satura*)

$$Cc = (V - Bc) \cdot t \cdot PAPS \cdot 2$$

$$Cb = (T - 2V - Bb) \cdot t \cdot PAPS$$

estratto acquoso 5:1

$$Cc = \frac{(V - Bc) \cdot t \cdot f \cdot 30000}{M}$$

$$Cc = \frac{(T - 2V - Bb) \ t \cdot f \cdot 15000}{M}$$

dove

Cc = contenuto di ioni carbonato, espresso in mmoli · kg^{-1}
Cb = contenuto di ioni bicarbonato, espresso in mmoli · kg^{-1}
V = volume della soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di HCl utilizzato per titolare l'estratto acquoso fino al valore di pH 8,2
T = volume della soluzione (0,01 moli L^{-1}) di HCl utilizzato per titolare l'estratto acquoso fino al valore di pH 4,5
Bc = volume della soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di HCl utilizzato per titolare la prova in bianco fino al valore di pH 8,2
Bb = volume della soluzione (0,01 moli L^{-1}) di HCl utilizzato per titolare la prova in bianco fino al valore di pH 4,5
t = molarità della soluzione di HCl
PAPS = contenuto di acqua nel campione di suolo a *pasta satura,* espresso in g 100 g^{-1}
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi
f = fattore di moltiplicazione per riferire il dato analitico al suolo secco a 105°C
30000 = fattore di conversione
15000 = fattore di conversione
2 = fattore di conversione.

4.5. Note

La determinazione del contenuto di ioni carbonato e bicarbonato può essere eseguita senza l'impiego del sistema automatico per titolazione potenziometrica ma utilizzando gli indicatori fenolftaleina e metil arancio per accertare il volume della soluzione acida necessario per portare il valore di pH, rispettivamente, a 8,2 e 4,5.

5. Determinazione del contenuto di ioni calcio e magnesio

5.1. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]**
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 800 mL di H_2O, 80 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.

- **Soluzioni standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio (Ca) e magnesio (Mg)**
- **Soluzione standard diluita (100 mg · L^{-1}) di magnesio (Mg)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di magnesio.
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL, 58,6 g di lantanio ossido (Li_2O_3). Umettare con H_2O e aggiungere lentamente 100 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)].
  Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (12,5 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 250 mL della soluzione (50 g L^{-1}) di lantanio. Aggiungere 15 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di acido cloridrico. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard di lavoro di calcio e magnesio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di calcio. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard diluita (100 mg L^{-1}) di magnesio. Portare a volume con H_2O. In questa soluzione la concentrazione del calcio e quella del magnesio sono pari, rispettivamente, a 50 e a 5 mg L^{-1}.
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione (50 e 5 mg · L^{-1}) di calcio e magnesio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del calcio è, rispettivamente, di 0, 5, 10 e 20 mg L^{-1}; quella del magnesio è, rispettivamente, di 0, 0,5, 1 e 2 mg L^{-1}

5.2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- spettrofotometro in assorbimento atomico.

5.3. Procedimento

5.3.1. Preparazione della soluzione

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 50 mL 10 mL dell'estratto acquoso. Portare a volume con la soluzione (12,5 g L^{-1}) di lantanio.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

5.3.2. Preparazione delle curve di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma ossidante laminare aria-acetilene.
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.
Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Calcio	422,7 nm
Magnesio	285,2 nm

Rilevare i valori di assorbanza delle soluzioni standard di lavoro e predisporre per ciascun metallo curva di taratura.

5.4. Espressione dei risultati

Il contenuto di ioni calcio e magnesio viene espresso in mmoli · kg^{-1}.
Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

estratto a saturazione (*pasta satura*)

$$C_{Ca}, C_{Mg} = \frac{(A\text{-}B) \; D \cdot PAPS}{100 \; E}$$

estratto acquoso 5 :1

$$C_{Ca}{}^{2+}, C_{Mg}{}^{2+} = \frac{(A\text{-}B) \; D \; f \cdot 150}{M \cdot E}$$

dove

$C_{Ca}{}^{2+}$ = contenuto di ioni calcio, espresso in mmoli kg^{-1}
$C_{Mg}{}^{2+}$ = contenuto di ioni magnesio, espresso in mmoli kg^{-1}
A = concentrazione del catione nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione del catione nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
PAPS = contenuto di acqua nel campione di suolo a *pasta satura*, espresso in g · 100 g^{-1}
f = fattore di moltiplicazione per riferire il dato analitico al suolo secco a 105°C
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi
150 = fattore di conversione
100^{-1} = fattore di conversione
E = massa equivalente del catione. E_{Ca} = 20,04; E_{Mg} = !2,16.

6. Determinazione del contenuto di ioni sodio e potassio

6.1. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]**
- **Soluzioni standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di sodio (Na) e potassio (K)**
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 12,7 g di cesio cloruro (CsCl). Aggiungere 27 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)].
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1,25 g · L^{-1}) di cesio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 125 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard di lavoro di sodio e potassio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di sodio. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato da 500 mL 10 mL della soluzione standard diluita (1000 mg L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del sodio e quella del potassio sono pari, rispettivamente, a 10 e a 20 mg L^{-1}
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati di materiale plastico da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione (10 e 20 mg · L^{-1}) di sodio e potassio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 5 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del sodio è, rispettivamente, di 0, 1, 2 e 4 mg L^{-1}; quella del potassio è, rispettivamente di 0, 2, 4, 8 mg · L^{-1}.

6.2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:
- spettrofotometro in assorbimento atomico (FAAS).

6.3. Procedimento

6.3.1. Preparazione della soluzione

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 5 mL dell'estratto acquoso. Portare a volume con la soluzione (1,25 g L^{-1}) di cesio.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

6.3.2. Preparazione delle curve di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma ossidante laminare aria-acetilene.
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.
Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Sodio	589,6 nm
Potassio	766,5 nm

Rilevare i valori di assorbanza delle soluzioni standard di lavoro e predisporre per ciascun metallo curva di taratura.

6.4. Espressione dei risultati

Il contenuto di ioni sodio e potassio viene espresso in mmoli · kg^{-1}.
Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

estratto a saturazione (*pasta satura*)

$$C_{Na^+}, C_{K^+} = \frac{(A-B)\ D\ PAPS}{100\ E}$$

estratto acquoso 5:1

$$C_{Na}^{+}, C_{K}^{+} = \frac{(A-B) \cdot D \cdot f \cdot 150}{M \cdot E}$$

dove

C_{Na}^{+} = contenuto di ioni sodio, espresso in mmoli · kg^{-1}
C_{K^+} = contenuto di ioni potassio, espresso in mmoli · kg^{-1}
A = concentrazione del catione nella soluzione del suolo, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione del catione nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
PAPS = contenuto di acqua nel campione di suolo a *pasta satura*, espresso in g 100 g^{-1}
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi
f = fattore di moltiplicazione per riferire il dato analitico al suolo secco a 105°C
150 = fattore di conversione
100^{-1} = fattore di conversione
E = massa equivalente del catione. E_{Na} = 22,99; E_K = 39,10.

7. Determinazione del contenuto di ioni cloruro, nitrato, solfato

7.1. Reagenti

- **Acqua UHQ (Ultra High Quality)**
- **Soluzione standard concentrata (0,5 moli · L^{-1}) di sodio carbonato**
  Sciogliere in acqua UHQ, in matraccio tarato da 500 mL, 26,49 g di sodio carbonato (Na_2CO_3).
  Portare a volume con acqua UHQ.
- **Soluzione standard concentrata (0,5 moli · L^{-1}) di sodio bicarbonato**
  Sciogliere in acqua UHQ, in matraccio tarato da 500 mL, 21,00 g di sodio carbonato ($NaHCO_3$).
  Portare a volume con acqua UHQ.
- **Soluzione eluente (3,5 mmoli · L^{-1}) di sodio carbonato / (1,0 mmoli · L^{-1}) di sodio bicarbonato**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 7 mL della soluzione standard concentrata (0,5 moli · L^{-1}) di sodio carbonato (Na_2CO_3) e 2 mL della soluzione standard concentrata (0,5 moli L^{-1}) di sodio bicarbonato ($NaHCO_3$).
  Portare a volume con acqua UHQ.
- **Soluzione (1000 mg · L^{-1}) di ione cloruro**
  Sciogliere in acqua UHQ, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,6484 di sodio cloruro (NaCl), preventivamente essiccato per un'ora a 100°C.
  Portare a volume con acqua UHQ.
- **Soluzione (1000 mg · L^{-1}) di ione nitrato**
  Sciogliere in acqua UHQ, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,3707 di sodio nitrato ($NaNO_3$), preventivamente essiccato per 48 ore a 105°C.
  Portare a volume con acqua UHQ.
- **Soluzione (1000 mg · L^{-1}) di ione solfato**
  Sciogliere in acqua UHQ, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,4790 di sodio solfato (Na_2SO_4), preventivamente essiccato per un'ora a 105°C.
  Portare a volume con acqua UHQ.
- **Soluzioni standard di lavoro di ioni cloruro, nitrato e solfato**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 15 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di ione cloruro, 30 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di ione nitrato e 30 mL della soluzione (1000 mg · L^{-1}) di ione solfato. Portare a volume con acqua UHQ. In questa soluzione, la concentrazione dello ione cloruro è pari a 30 mg L^{-1} e quella degli ioni nitrato e solfato a 60 mg L^{-1}
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10, 20 e 40 mL di questa soluzione.
  Portare a volume con acqua UHQ.
  In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione dello ione cloruro è di 0, 3, 6, 12 e 24 mg L^{-1}, quella degli ioni nitrato e solfato di 0, 6, 12, 24 e 48 mg L^{-1}
  Le soluzioni standard di lavoro devono essere preparate ogni giorno o, comunque, prima di ogni serie di determinazioni.
- **Soluzioni standard per la determinazione del tempo di ritenzione degli ioni cloruro, nitrato e solfato**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire, separatamente, in tre matracci tarati da 1000 mL 4 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di ioni cloruro, 30 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di ioni nitrato e 50 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di ioni solfato. La concentrazione di ciascun anione sarà, rispettivamente, di 4, 30 e 50 mg · L^{-1}).

7.2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:

- cromatografo ionico (Figura 1) fornito di contenitori per la soluzione eluente e per la soluzione rigenerante pompa eluente; valvola per l'introduzione del campione; colonna di guardia, per proteggere la colonna di separazione da materiale in sospensione trattenuto in modo irreversibile; colonna di separazione a scambio anionico; sistema di soppressione a rigenerazione automatica; detector, costituito da cella a conduttività elettrica, con compensazione della temperatura, con possibilità di leggere in scala lineare da 0,1 a 10000 µS cm-1; sistema per registrare le risposte del detector in funzione del tempo; sistema per l'elaborazione dei dati, costituito da integratore elettronico per definire l'area di ciascun picco.

7.3. Procedimento

7.3.1. Determinazione del tempo di ritenzione degli anioni

Il tempo di ritenzione di ciascun anione, in minuti, viene determinato iniettando separatamente le tre soluzioni standard.

Per una stessa colonna di separazione, i tempi di ritenzione variano con le condizioni operative e sono influenzati dalla concentrazione degli ioni presenti (Figura 2).

I tempi di ritenzione e l'ordine di eluizione di ciascun anione variano con il tipo di colonna utilizzata.

7.3.2. Preparazione delle curve di taratura

Predisporre per lo strumento in dotazione le condizioni ottimali indicate nelle istruzioni.

Preparare la curva di taratura per ciascun anione utilizzando le soluzioni standard di lavoro.

Correlare l'altezza o l'area di ciascun picco con la concentrazione della corrispondente soluzione standard di lavoro.

7.4. Espressione dei risultati

Il contenuto di ioni cloruro, nitrato e solfato viene espresso in mmoli · kg^{-1}.

Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

estratto a saturazione (*pasta satura*)

$$C_{Cl^-}, C_{NO_3^-}, C_{SO_4^{2-}} = \frac{(A-B) \cdot D \cdot PAPS}{100 \cdot E}$$

estratto acquoso 5:1

$$C_{Cl^-}, C_{NO_3^-}, C_{SO_4^{2-}} = \frac{(A-B) \cdot D \cdot f \cdot 150}{M \cdot E}$$

dove

C_{Cl^-} = contenuto di ioni cloruro, espresso in mmoli · kg^{-1}
$C_{NO_3^-}$ = contenuto di ioni nitrato, espresso in mmoli · kg^{-1}
$C_{SO_4^{2-}}$ = contenuto di ioni solfato, espresso in mmoli kg^{-1}
A = concentrazione dell'anione nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione del catione nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
PAPS = contenuto di umidità nel campione di suolo a *pasta satura*, espresso in g · 100 g^{-1}
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi
f = fattore di moltiplicazione per riferire il dato analitico al suolo secco a 105°C
150 = fattore di conversione
100^{-1} = fattore di conversione

E = massa equivalente del catione. $E_{Cl^-} = 35,45$; $E_{NO_3^-} = 62,01$; $E_{SO_4^{2-}}$.

7.5. Note

La metodologia riportata può consentire anche la determinazione del contenuto degli ioni fluoruro, nitrito, bromuro e fosfato.
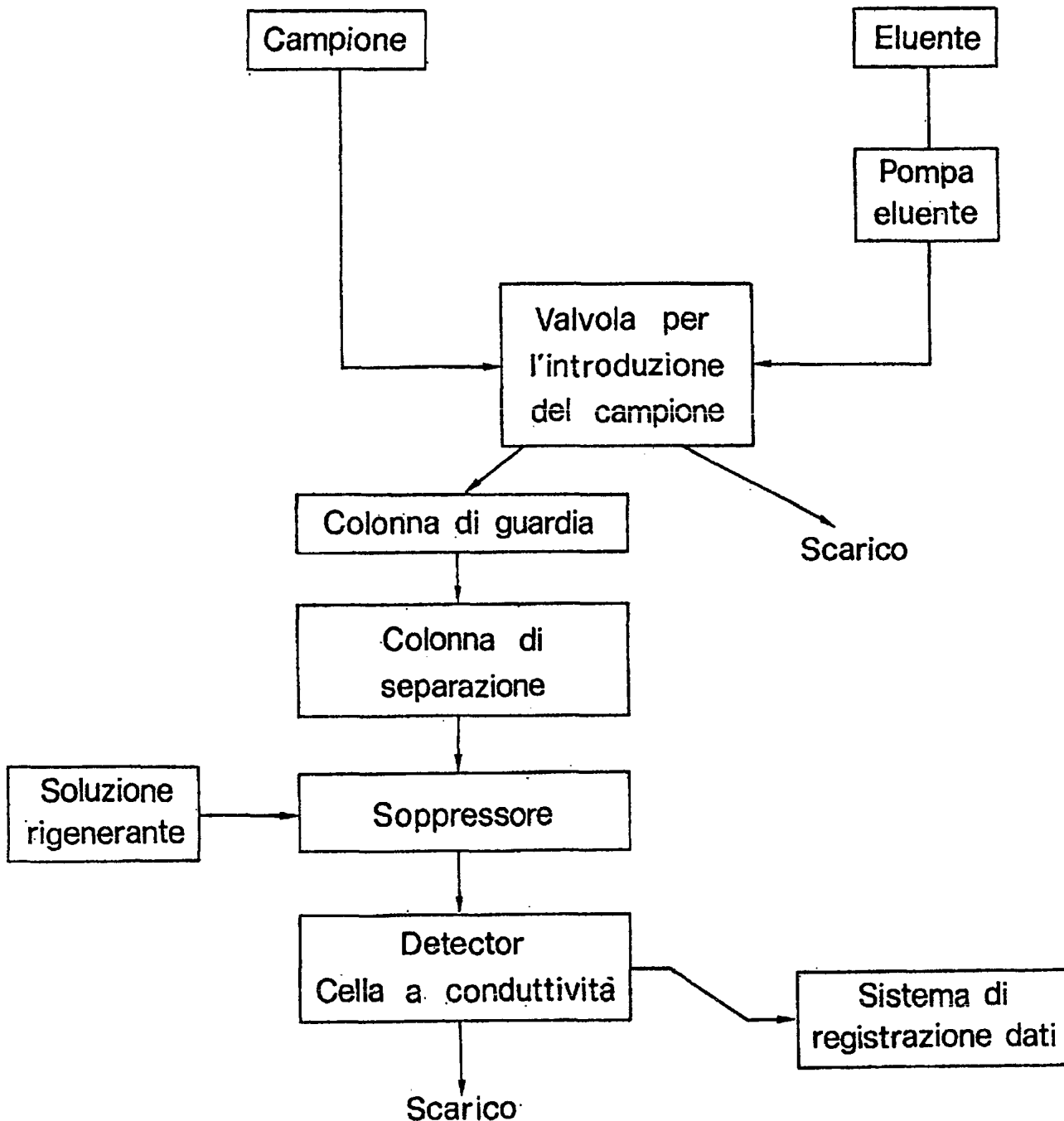
Figura 1 - Schematizzazione di un cromatografo ionico

Figura 2 - Separazione di anioni diversi per cromatografia ionica

Metodo IV.3

DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DEL CONTENUTO TOTALE DEI SOLIDI DISCIOLTI NELLE ACQUE O NEGLI ESTRATTI ACQUOSI DEL SUOLO

1. Principio

Il contenuto totale di solidi disciolti nelle acque o negli estratti acquosi del suolo viene determinato passando preventivamente il campione per filtro a membrana, per eliminare l'eventuale presenza di solidi sospesi, e pesando il residuo ottenuto dopo evaporazione ed essiccamento a 180°C.

2. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- filtri a membrana da 0,45 µm;
- contenitore di riserva della capacità di 4 L;
- capsule di platino o di porcellana a fondo tondo (Ø 10 cm) della capacità di 200 mL;
- bagnomaria con fori e chiusura ad anelli;
- forno a muffola.

3. Procedimento

Utilizzare un volume di campione di acqua o di estratto acquoso del suolo (Metodo IV.1, paragrafi 4.2 e 4.3) sufficiente ad ottenere, dopo evaporazione, un residuo di circa 25 mg se interessa determinarne solamente la quantità, o di 100 mg se si vuole conoscerne la composizione.
Passare per filtro a membrana (0,45 µm) e raccogliere nel contenitore il volume di campione utilizzato. Lavare il filtro per tre volte con 10 mL di H_2O e aggiungere al campione le acque di lavaggio.
Tenere, per almeno un'ora, la capsula di platino o di porcellana in forno a muffola alla temperatura di 600°C e, dopo raffreddamento in essiccatore, accertarne la massa.
Far evaporare, in aliquote successive senza mai portare completamente a secco, tutto il volume del campione. Completare l'essiccamento in stufa a circa 105°C. Successivamente, tenere la capsula per un'ora a 180°C e, dopo raffreddamento in essiccatore, pesarla.
Ripetere più volte il ciclo di essiccamento, raffreddamento e pesata, fino a massa costante o fino a quando la perdita della massa non risulti superiore a 0,5 mg.

4. Espressione dei risultati

Il contenuto totale dei solidi disciolti viene espresso in mg L^{-1}
Per il calcolo è utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B)\ 1000}{V}$$

dove

C = contenuto totale dei solidi disciolti, espresso in mg L^{-1}
A = massa della capsula e del residuo, espresso in milligrammi
B = massa della capsula, espresso in milligrammi
V = volume del campione, espresso in millilitri.

5. Note

Il residuo di campioni caratterizzati da elevato contenuto di ioni, in particolare di Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^{-} e SO^{4-}, può risultare igroscopico e richiedere prolungato trattamento di essiccazione e pesata rapida.

Campioni ricchi in ioni HCO_3^- richiedono un attento trattamento termico a 180°C per assicurare la completa trasformazione degli ioni bicarbonato ad ioni carbonato (CO_3^{2-}).

Deve essere precisato che nel residuo essiccato a 105°C possono risultare ancora presenti piccole quantità di acqua di cristallizzazione o di acqua occlusa meccanicamente.

Il trattamento termico a 180°C può provocare, invece, perdita di costituenti organici, per volatilizzazione e parziale ossidazione e di carbonati, per trasformazione in ossidi.

In genere, l'evaporazione e il trattamento termico a 180°C del campione consente l'accertamento di valori del contenuto totale dei solidi disciolti quasi coincidenti con quelli che risultano dalla somma delle specie inorganiche singolarmente determinate.

6. Bibliografia

Roades J. D. 1996. Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. In: Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods (D. L. Sparks, Ed.) – SSSA Book Series n.5. ASA and SSSA, Madison, Wi, USA.

V - CARBONATI E GESSO

Metodo V.1
DETERMINAZIONE DEL "CALCARE TOTALE"

1. Principio

Determinazione gas-volumetrica della CO_2 che si svolge trattando un campione di terra fine con acido cloridrico.

2. Reagenti

- **Soluzione diluita (1:1 v/v) di acido cloridrico (HCl)**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 450 mL di H_2O, 500 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- calcimetro di Dietrich-Frühling (Figura 1), contenente acqua satura di CO_2 leggermente colorata per comodità di lettura, o apparecchiatura equivalente;
- termometro per la misura della temperatura ambientale;
- barometro (paragrafo 7.).

4. Procedimento

Trasferire nel contenitore "A" del calcimetro le seguenti quantità del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0.5 mm:
- 5 g, per suoli con contenuto di carbonati inferiore a 50 g $\cdot$ kg^{-1};
- 1 g, per suoli con contenuto di carbonati compreso tra 50 e 80 g $\cdot$ kg^{-1};
- 0.5 g, per suoli con contenuto di carbonati superiore a 80 g $\cdot$ kg^{-1}.

Inserire nel contenitore "A" del calcimetro, insieme alla prevista quantità di campione, una provetta di plastica contenente 10 mL della soluzione diluita di HCl. Collegare il contenitore "A" al calcimetro mediante apposito tappo di chiusura.
Azzerare l'apparecchiatura eguagliando la pressione interna a quella esterna mediante il rubinetto "C"
Chiudere il rubinetto "C" e far sviluppare la CO_2 inclinando il contenitore "A" in modo che l'HCl, fuoriuscendo dalla provetta di plastica, venga a contatto con il campione.
La CO_2 che si sviluppa farà abbassare il livello dell'acqua nel tubo graduato "B".
Provocare una leggera depressione abbassando il tubo di livello "D"
Continuare ad agitare il contenitore "A" fino a completo sviluppo della CO_2 (indicativamente 1-3 minuti).
Eguagliare la pressione interna a quella esterna portando l'acqua contenuta in "D" allo stesso livello di quella contenuta in "B".
Attendere qualche minuto fino a stabilizzazione dei menischi di livello ed eseguire la lettura del volume di CO_2 che si è sviluppata.

5. Standardizzazione del volume del gas svolto

Tenendo conto della temperatura e della pressione atmosferica alle quali è stata eseguita l'analisi, standardizzare il volume di CO_2 sviluppatasi alla temperatura di 0°C e alla pressione di 760 mm di Hg (101,325 kPa), mediante l'espressione

$$V_0 = \frac{V_t (P_t - \varphi)\, 273}{760\,(273 + t)}$$

dove

V_0 = volume della CO_2 svolta, corretto a 0°C e alla pressione atmosferica di 101,325 kPa, espresso in millilitri

V_t = volume della CO_2 svolta alla temperatura e alla pressione atmosferica alle quali è stata eseguita l'analisi, espresso in mL

P_t = pressione atmosferica, espressa in mm di Hg, alla quale è stata eseguita l'analisi

t = temperatura, espressa in °C, alla quale è stata eseguita l'analisi

φ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t, espressa in mm di Hg.

I valori della tensione di vapore dell'acqua (φ) alle diverse temperature sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1 - Valori della tensione di vapore dell'acqua a temperature diverse

Temperatura °C	Tensione di vapore mm di Hg	Temperatura °C	Tensione di vapore mm di Hg
10	9,2	24	22,4
11	9,8	25	23,7
12	10,5	26	25,2
13	11,2	27	26,7
14	12,0	28	28,4
15	12,8	29	30,0
16	13,6	30	31,8
17	14,5	31	33,7
18	15,5	32	35,7
19	6,5	133	37,7
20	17,5	34	39,9
21	18,6	35	42,1
22	19,8		
23	21,1		

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di "calcare totale" è espresso in $g \cdot kg^{-1}$ senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{V_0 \cdot 0{,}0044655 \cdot 1000}{M}$$

dove

C = contenuto di "calcare totale", espresso in $g \; kg^{-1}$

V_0 = volume della CO_2 sviluppatasi, corretto a 0°C e alla pressione atmosferica di 101.325 kPa, espresso in millilitri
0,0044655 = equivalente gas-volumetrico
M = massa del campione di terra fine utilizzato per l'analisi, espressa in grammi.

7. Note

Disponendo di carbonato di calcio puro è possibile costruire una curva di calibrazione con 3 o 4 standard impiegando per esempio da 0,1 a 0,5 g di carbonato esattamente pesato. Seguendo la procedura indicata per il campione di suolo si ottengono le coppie di valori: quantità di carbonato (g) e CO_2 svolta (mL) utili per il calcolo della relazione. Tale relazione non richiede la standardizzazione di cui al paragrafo 5. Non è quindi necessario tener conto della temperatura, della pressione atmosferica e delle caratteristiche costruttive del calcimetro del momento in cui viene condotta la determinazione.
La dolomite ha una solubilità circa 100 volte inferiore alla calcite, quindi nel caso in cui il campione di suolo la contenga, anche dopo 30 minuti dall'addizione di HCl si ha ancora produzione di CO_2. Una stima del contenuto di calcite e di quello di dolomite può essere ottenuta misurando la CO_2 svolta dopo 1-2 minuti (calcite) e dopo 1-2 ore (calcite + dolomite) di reazione con HCl. Per una analisi quantitativa dai dati di CO_2 è comunque necessario fare riferimento a qualche campione di suolo a contenuto noto di calcite e dolomite.
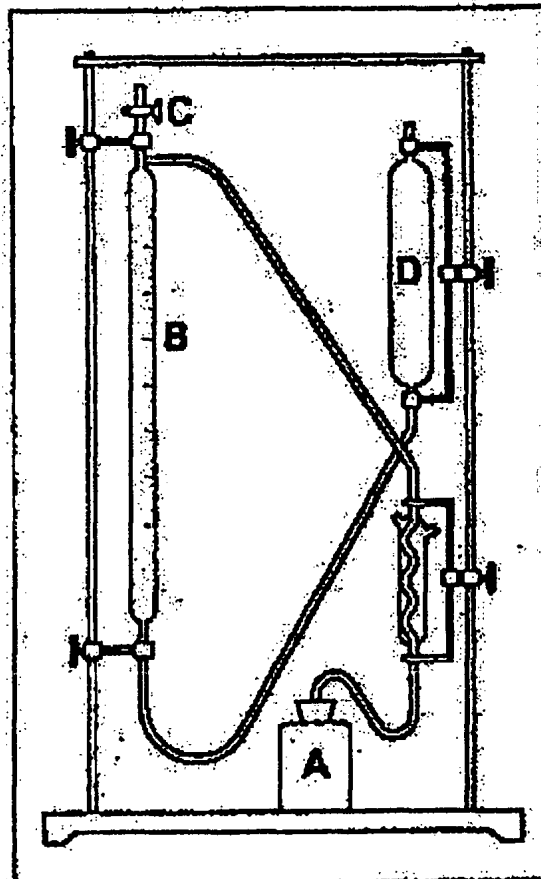
Figura 1 – Calcimetro di Dietrich-Frühling

Metodo V.2
DETERMINAZIONE DEL CALCIO CARBONATO ATTIVO

1. Principio

Con il nome di *calcare attivo* si indica il calcio carbonato presente nel suolo che, per natura chimica, cristallinità e grado di suddivisione, risulta caratterizzato da elevata reattività. Per convenzione, il contenuto di *calcare attivo* viene determinato facendo reagire a freddo un campione di terra fine con un eccesso di soluzione di ammonio ossalato. La quantità di ammonio ossalato che non ha reagito viene valutata per titolazione con soluzione di potassio permanganato.

2. Reagenti

- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di ammonio ossalato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 14,212 g di ammonio ossalato [$(NH_4)_2C_2O_4$ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,02 moli · L^{-1}) di potassio permanganato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 3,161 g di potassio permanganato ($KMnO_4$). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione diluita (1:10 v/v) di acido solforico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 800 mL di H_2O, 100 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione satura (100 g · L^{-1}) di ammonio cloruro (NH_4Cl)**
- **Soluzione (100 g · L^{-1}) di alluminio solfato [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$]**
- **Soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30% (ρ = 0.892)]**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri · $minuto^{-1}$ o agitatore oscillante a 120÷140 cicli $minuto^{-1}$;
- agitatore magnetico munito di piastra riscaldante (70-80°C);
- centrifuga a 3000 giri $minuto^{-1}$

4. Procedimento

Trasferire 10 g del campione di terra fine in un matraccio tarato da 250 mL. Portare a volume con la soluzione di ammonio ossalato. Tenere in agitazione per 2 ore. Filtrare la sospensione.
Il filtrato si può presentare incolore o, nel caso di suoli ad elevato contenuto di humus, bruno per la presenza di sostanza organica.
Prelevare 10 mL del filtrato incolore in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 10÷15 mL della soluzione di acido solforico e 60÷70 mL di H_2O. Titolare a caldo (70÷80°C) con la soluzione di $KMnO_4$ fino a colorazione rosa persistente.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.
Qualora il filtrato risultasse colorato in bruno per presenza di sostanza organica, prelevarne 10 mL in un tubo da centrifuga, addizionare 2 mL della soluzione di ammonio cloruro, 1 mL della soluzione di alluminio solfato e, dopo agitazione, 2 mL di ammonio idrossido.
Centrifugare per 5 minuti a 3000 giri $minuto^{-1}$ Raccogliere il surnatante e lavare ancora il residuo 3 volte con la soluzione di ammonio idrossido previamente diluita 1:100. Riscaldare i decantati riuniti in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL e titolare come descritto in precedenza.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di *calcare attivo* ($CaCO_3$) viene espresso in $g \cdot kg^{-1}$, senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (A - B) \cdot M \cdot 0,25 \cdot (V_1/V_2) \cdot (1000/M)$$

dove

C = contenuto di *calcare attivo*, espresso in $g \cdot kg^{-1}$
A = volume della soluzione di $KMnO_4$ utilizzato per la titolazione della prova in bianco, espresso in millilitri
B = volume della soluzione di $KMnO_4$ utilizzati per la titolazione della prova con il suolo, espresso in millilitri
M = molarità della soluzione di $KMnO_4$
0,25 = g di $CaCO_3$ corrispondenti ad 1 mL della soluzione di $KMnO_4$ (0,02 moli $\cdot L^{-1}$)
V_1 = volume iniziale della soluzione di ammonio ossalato
V_2 = volume della soluzione del campione utilizzato per la titolazione con $KMnO_4$
M = massa del campione di terra fine utilizzato per l'analisi, espressa in grammi.

6. Note

Tenuto conto che la soluzione di ossalato reagisce anche con gli ioni Ca^{2+} in soluzione o presenti in posizione di scambio, il metodo dovrebbe essere utilizzato, più precisamente, per la determinazione del contenuto di calcio attivo. In ogni caso, la riproducibilità dei risultati dipende dal pretrattamento del campione e dalle modalità e dal tempo di estrazione. Se si accerta contenuto di $CaCO_3$ attivo superiore a 150 $g \cdot kg^{-1}$, l'analisi deve essere ripetuta utilizzando una minore quantità di campione o un maggiore volume di soluzione di ammonio ossalato.
Associato alla presenza di carbonato di calcio, particolarmente in alcune piante da frutto, nella vite e in molte piante ornamentali, si accerta frequentemente il fenomeno della carenza di ferro, definito *clorosi da calcare* o, meglio, *clorosi ferrica*.
Questo tipo di clorosi, che rappresenta manifestazione evidente dei disordini nutrizionali dei vegetali, è legata al contenuto di ioni bicarbonato nel suolo ed è quindi essenzialmente di natura pedologica. Il contenuto di carbonato di calcio totale non risulta sufficiente per valutare il potere clorosante del suolo. Indicazioni più appropriate possono essere fornite dalla determinazione del contenuto di *calcare attivo.* (Drouineau,1942; Gehu-Frank, 1959) e *dall'indice del potere clorosante* (Juste e Pouget, 1972).
L'indice del potere clorosante (IPC) viene calcolato dal contenuto di *calcare attivo* ($g \cdot kg^{-1}$ di terra fine) e di ferro estraibile in soluzione di ammonio ossalato 0.2 moli $\cdot L^{-1}$ a pH 7.0 ($\mu g \cdot g^{-1}$ di terra fine)

$$IPC = \frac{A \cdot 10^3}{B^2}$$

dove

A = contenuto di calcare attivo, in $g \cdot kg^{-1}$
B = contenuto di ferro estraibile in soluzione di ammonio ossalato, espresso in $mg \cdot kg^{-1}$.

7. Bibliografia

Druineau G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif des sols. Ann.Agron. 12: 441-450.

Gehu-Frank 1959. Procèdè d'èlimination rapide de la matière organique pour l'application de la mèthode de Drouineau aux sols très humifères. Bulletin de la Société Botanique de France 106: 209-212.

Juste C. e Pouget R. 1972. Appréciation du pouvoir chlorosant des sols par un nouvel indice faisant intervenir le calcaire actif et le fer facilement extractible.Applicationau choix des porte-greffes de la vigne. C. R. Acad. Agric. Fr. 58: 352-357.

Metodo V.3
DETERMINAZIONE DEL GESSO

1. Principio

Il gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) viene solubilizzato in acqua e precipitato con acetone. Il precipitato è disciolto nuovamente in acqua. Il contenuto di calcio in soluzione è determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS).

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37% (ρ =1,186)]**
- **Solfato di calcio puro ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)**
- **Acetone (CH_3COCH_3)**
- **Soluzione diluita (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Trasferire con cautela in matraccio tarato da 250 mL, contenente circa 200 mL di H_2O e 22 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ =1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di bario cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 244,28 g di bario cloruro ($BaCl_2$ $2H_2O$). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 58,6 g di lantanio ossido (La_2O_3). Umettare con H_2O e aggiungere con cautela 100 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O. Se necessario, passare per filtro di carta.
- **Soluzione (20 g · L^{-1}) di lantanio**
  Prelevare e trasferire in matraccio tarato da 250 mL 100 mL della soluzione di lantanio (50 g L^{-1}). Aggiungere 50 mL della soluzione diluita di HCl (1 mole L^{-1}) e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio (Ca)**
- **Soluzione standard diluita di calcio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di calcio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del calcio è di 50 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di calcio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione standard diluita (50 mg · L^{-1}) di calcio. Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del calcio è, rispettivamente, di 0, 5, 10, 20 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- dosatore da 100 mL;
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli · minuto^{-1};
- centrifuga a 4000 giri minuto^{-1};
- spettrofotometro in assorbimento atomico.

4. Procedimento

Trasferire in una bottiglia da 250 mL 10 g del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm. Non disponendo di un campione di riferimento a contenuto noto di gesso, trasferire in una bottiglia da 250 mL 100 mg di gesso puro. Aggiungere a ciascuna bottiglia 100 mL di acqua e agitare per 16 ore. Prelevare e trasferire 35 mL di sospensione in un tubo da centrifuga da 50 mL e centrifugare a 3500 rpm per 15 minuti.

Prelevare e trasferire in un tubo da saggio 3 ml del surnatante limpido. Aggiungere in successione 10 gocce di soluzione diluita di HCl (1 mole $\cdot$ L^{-1}) e 2 mL della soluzione di bario cloruro (1 mole $\cdot$ L^{-1}).

Se la soluzione resta limpida, nell'estratto non è presente gesso. In caso contrario, prelevare e trasferire in tubo da centrifuga da 50 mL 20 mL dell'estratto.

Aggiungere 20 mL di acetone, agitare e lasciare a riposo per 10 minuti. Centrifugare per 10 minuti a 2500 giri minuto^{-1}. Decantare il surnatante limpido. Lavare ancora il residuo con 10 mL di acetone e centrifugare nuovamente a 2500 rpm per 10 minuti. Decantare il surnatante. Trasferire il tubo da centrifuga in stufa a 50°C e lasciare evaporare l'acetone. Dopo raffreddamento, aggiungere 40 mL di H_2O e risolubilizzare il precipitato. Diluire 5 mL di questa soluzione con 5 mL della soluzione (20 g L^{-1}) di lantanio.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

5. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene.

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare la lampada specifica e selezionare la lunghezza d'onda:

Calcio 422,7 nm

6. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.

Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione Se la concentrazione di Ca è fuori del campo di calibrazione, diluire assicurandosi che il contenuto di lantanio nella soluzione resti sempre pari a 10 g $\cdot$ L^{-1}.

7. Espressione dei risultati

Il contenuto di gesso viene espresso in g $\cdot$ kg^{-1}, con una cifra decimale.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \cdot f \cdot 0.08592}{M}$$

dove

C = contenuto di gesso nel suolo, espresso in g $\cdot$ kg^{-1}

A = concentrazione del Ca nel campione , espressa in mg $\cdot$ L^{-1}

B = concentrazione del Ca nella soluzione in bianco, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}

D = fattore di diluizione (2 è quello più comune)

f = fattore di moltiplicazione per riferire il dato analitico al suolo secco a 105°C

M = massa del campione di suolo, espressa in grammi

0,08592 = fattore di proporzionalità.

8. Note

La precipitazione con acetone è specifica per il gesso.
La solubilità in acqua del gesso a 20°C è 2,41 g · L^{-1}. Se il suolo risulta avere più di 20 g kg^{-1} di gesso, è opportuno ripetere l'estrazione con un rapporto suolo/acqua più basso.
L'uso di tubi da centrifuga trasparenti (per esempio, di vetro) facilita l'osservazione del surnatante.

9. Bibliografia

Buurman P., van Lagen B., Velthorst E. J. 1996. Manual for Soil and Water Analysis, Backhuys Publishers, Leiden.

VI - CORREZIONE DEI SUOLI A REAZIONE ANOMALA

Metodo VI.1

DETERMINAZIONE DEL FABBISOGNO IN CALCE

1. Principio

Il fabbisogno in calce viene calcolato dal valore di pH misurato nella sospensione suolo:soluzione tampone a pH 7,5.

2. Reagenti

- **Soluzione diluita (200 ml · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Trasferire con cautela in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O e 200 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Trasferire, con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O e 8,31 mL di acido cloridrico [37% (ρ = 1,186)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (100 g · L^{-1}) di sodio idrossido (NaOH)**
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di calcio acetato [$(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$]**
- **Soluzione di lavoro di trietanolammina**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 280 g (250 mL) di trietanolammina [(CH_2OH CH_2)3N (ρ = 1,124)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione tampone a pH 7,5**
  Sciogliere in un bicchiere da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 1,8 g di p-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$), 3 g di potassio cromato (K_2CrO_4) e 53,1 g di calcio cloruro ($CaCl_2 \cdot 2 H_2O$).
  Aggiungere, agitando energicamente, 200 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di calcio acetato. Continuare ad agitare per circa 2 ore. Addizionare 10 mL della soluzione di lavoro di trietanolammina. Diluire a circa 900 mL e continuare ad agitare per 6-8 ore. Portare il valore di pH della soluzione a 7,5± 0,02 utilizzando le soluzioni (200 mL L^{-1}) di HCl e (100 g · L^{-1}) di NaOH. Trasferire quantitativamente in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O. Se necessario, filtrare per lana di vetro.
  Verificare il potere tampone della soluzione portandone 20 mL da pH 7,50 a pH 5,50 con soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di HCl. Dovrebbero essere necessarie 0,280 ± 0,005 cmoli(+) di HCl per unità di pH.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- pH-metro con compensazione della temperatura ed elettrodo di vetro o sistemi elettrodici equivalenti;
- agitatore magnetico.

4. Procedimento

Trasferire 10 g del campione di terra fine in bicchiere da 100 mL. Aggiungere 20 mL della soluzione tampone a pH 7,5. Agitare per 15 minuti. Lasciare sedimentare la sospensione per alcuni minuti. Introdurre il sistema elettrodico nel surnatante e rilevare il valore di pH.

5. Espressione dei risultati

Il fabbisogno in calce si esprime in tonnellate di $CaCO_3$ puro per 2000 m^3 di suolo (1 ettaro per 0,2 m di profondità).

Le quantità di $CaCO_3$ necessarie per portare il pH (in H_2O) del suolo ai valori di 5,5, 6,0 o 6,5 [pH 5,4 (in H_2O) per suoli organici] possono essere calcolati dai valori di pH della sospensione suolo-soluzione tampone (pH_B) usando le regressioni che seguono

Suoli minerali

Fabbisogno in calce $(5,5) = 210,4 - 61,29\ pH_B + 4,484\ pH_B^2$

$(6,0) = 179,8 - 49,22\ pH_B + 3,387\ pH_B^2$

$(6,5) = 107,2 - 22,27\ pH_B + 0,983\ pH_B^2$

Suoli organici

Fabbisogno in calce $(5,4) = 69,3 - 11,56\ pH_B$

6. Note

Il pH del suolo può essere portato ai valori desiderati, in funzione del pH della sospensione suolo-soluzione tampone, aggiungendo le quantità di $CaCO_3$ riportate nella Tabella 1. I valori sono espressi in tonnellate di $CaCO_3$ puro per 2000 m^3 di suolo (1 ettaro per 0.20 m di profondità).

Tabella 1 - Fabbisogno in calce espresso in tonnellate di $CaCO_3$ puro per 2000 m^3 di suolo

	Fabbisogno in calce per portare il pH al valore di			
pH della sospensione	5,5	6,0	6,5	7,5
6,9	0,5	0,6	0,7	0,9
6,8	0,6	1,0	1,2	1,5
6,7	0,7	1,4	1,8	2,2
6,6	0,9	1,8	2,5	2,8
6,5	1,2	2,3	3,3	3,6
6,4	1,6	2,9	4,0	4,4
6,3	2,0	3,5	4,9	5,2
6,2	2,5	4,2	5,7	6,0
6,1	3,1	4,9	6,6	7,0
6,0	3,8	5,6	7,5	8,0
5,9	4,5	6,5	8,5	9,0
5,8	5,3	7,3	9,5	10,0
5,7	6,1	8,2	10,5	11,2
5,6	7,0	9,2	11,6	12,4
5,5	8,0	10,2	12,7	13,6
5,4	9,1	11,3	14,0	14,9
5,3	10,2	12,4	15,0	16,2
5,2	11,4	13,6	16,2	17,6
5,1	12,7	14,8	17,5	19,0
5,0	14,0	16,1	18,8	20,4
4,9	15,5	17,4	20,1	22,0

L'impiego continuativo (200 determinazioni) della soluzione tampone a pH 7,5 può influire sulla precisione dell'elettrodo di vetro, che deve essere rigenerato con opportuno procedimento.

Se la quantità di calce da aggiungere al suolo supera le 10 tonnellate ha^{-1}, è consigliabile somministrarla in almeno due volte a distanza di sei mesi, per evitare fenomeni localizzati di sovracalcitazione.

Oltre al calcio carbonato ($CaCO_3$), possono trovare utilizzazione, in funzione della disponibilità locale o di considerazioni di ordine economico, il calcio ossido (CaO), il calcio idrossido [$Ca(OH)_2$], il magnesio carbonato ($MgCO_3$) e il magnesio ossido (MgO). A parità di caratteristiche fisiche (per esempio grado di suddivisione o superficie attiva), il potere neutralizzante di questi composti viene comunemente riferito a quantità equivalenti di $CaCO_3$ (Tabella 2).

Tabella 2 - Potere correttivo di composti del calcio e del magnesio riferito a quantità equivalenti di $CaCO_3$

Correttivo	Equivalente di $CaCO_3$
CaO	1,786
$Ca(OH)_2$	1,351
$MgCO_3$	1,190
MgO	2,500

7. Bibliografia

Sims J.T. 1996. Lime requirement. *In*: Methods of Analysis. Part 3 - Chemical Methods. (D. L. Sparks, Ed.) SSSA. Book Series n.5. ASA and SSSA, Madison, Wi, USA.

Tran T. Sen, van Lierop W. 1993. *In*: Soil Sampling and Methods of Analysis. (Martin R. Carter, Ed.) Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers.

van Lierop W., Tran T. Sen. 1983. Détermination du besoin en chaux des sols minéraux et organiques par la méthode tampon SMP. Science et Techniques Agds 534. Min. Agric. Pèch. Ali. du Québec.

van Lierop W. 1983. Lime requirement determination of acid organic soils using buffer-pH methods. Can. J. Soil. Sci. 63: 411-423.

Metodo VI.2

DETERMINAZIONE DEL FABBISOGNO IN GESSO

1. Principio

Il fabbisogno in gesso è determinato dal valore del calcio trattenuto dal suolo dopo contatto con una soluzione satura di solfato di calcio.

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1.186)]**
- **Soluzione satura di calcio solfato**
  Sciogliere 5 g di calcio solfato ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) in 1000 mL di H_2O. Agitare con agitatore magnetico per 60 minuti, lasciare a riposo per 16 ore e filtrare. La concentrazione in calcio deve essere misurata e risultare compresa tra 560 e 600 mg $\cdot$ L^{-1} (A).
- **Soluzione (20 g $\cdot$ L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 23,45 g di lantanio ossido (La_2O_3). Umettare con H_2O e aggiungere con cautela 100 mL di acido cloridrico(HCl) [37% (ρ = 1,186)].
  Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O. Se necessario, passare per filtro di carta.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg $\cdot$ L^{-1}) di calcio (Ca)**
- **Soluzione standard diluita di calcio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di calcio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del calcio è di 10 mg L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di calcio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 40 mL della soluzione standard diluita (10 mg L^{-1}) di calcio. Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (20 g L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del calcio è, rispettivamente, di 0, 1, 2, 4 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS).

4. Procedimento

Trasferire 5 g del campione di terra fine in una matraccio conico di Erlenmeyer da 200 mL. Aggiungere 100 mL della soluzione satura di calcio solfato, tappare e tenere in agitazione per 30 minuti. Filtrare in un contenitore di plastica munito di tappo.
Prelevare e trasferire in matraccio tarato da 250 mL (V_1) 10 mL del filtrato. Aggiungere 25 mL della soluzione (20 g L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.

5. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene.

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare la lampada specifica e selezionare la lunghezza d'onda:

Calcio 422,7 nm

6. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

7. Espressione dei risultati

Il fabbisogno in gesso si esprime in tonnellate di gesso puro ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) per 2000 m^3 di suolo (1 ettaro per 0,20 m di profondità).
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{10{,}32 \cdot [G - (V_1 \cdot A)]}{10 \cdot M}$$

dove

C = fabbisogno in gesso, espresso in tonnellate $\cdot$ ha^{-1}
G = concentrazione della soluzione satura di calcio solfato, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
V_1= volume della soluzione di misura, espressa in millilitri
A = concentrazione del calcio nella soluzione del campione, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi
10,32 (4,3 $\cdot$ 2,4) = fattore di proporzionalità.

VII - CARBONIO ORGANICO

Metodo VII.1

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO TOTALE O ORGANICO E DELL'AZOTO TOTALE CON ANALIZZATORE ELEMENTARE

1. Principio

I diversi analizzatori elementari disponibili in commercio funzionano essenzialmente sulla base del metodo Dumas (1831).
Il metodo analitico originale è fondato sulla completa ed istantanea ossidazione del campione per "flash combustion" con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi. I gas di combustione vengono fatti passare, in corrente di elio, su strato di opportuno catalizzatore, per completare il processo di ossidazione, e, quindi, su strato di rame, per allontanare l'eccesso di ossigeno e per ridurre gli ossidi di azoto ad azoto molecolare (N_2). Successivamente, la miscela gassosa viene separata per gascromatografia e CO_2, N_2, H_2O e SO_2 vengono rilevati da un detector a conducibilità termica (Figura 1).
Il calcio carbonato, eventualmente presente nel campione, può essere rimosso prima dell'analisi per trattamento con HCl.

2. Reagenti

- **Acetanilide (N-fenilacetammide) ($CH_3CONHC_6H_5$). Titolo minimo 99.5%**
- **Magnesio perclorato anidro [$Mg(ClO_4)_2$]**
- **Soluzione diluita (10%) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 500 mL contenente circa 300 mL di H_2O e 135 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- analizzatore elementare;
- microbilancia;
- capsule di stagno (Ø 8 mm · h 5 mm);
- capsule di argento (Ø 12.5 mm h 5 mm);
- supporto di alluminio con alloggiamento per le capsule;
- micropipetta da 40 μL;
- piastra riscaldante;
- pinzette in acciaio;
- lana di vetro.

4. Procedimento

4.1. Taratura dell'analizzatore elementare

Pesare (in capsule di stagno per campioni di suolo non calcareo e di argento per campioni di suolo calcareo) almeno quattro aliquote di acetanilide comprese tra 0 e 3 mg (± 1μg).
Chiudere le capsule e sistemarle nel sampler dell'analizzatore elementare

4.2. Campionamento per la determinazione del carbonio organico ed inorganico e dell'azoto

Pesare, in capsula di stagno, una quantità del campione di suolo, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm, compresa tra 15 e 20 mg (± 1μg).

4.3. Campionamento per la determinazione del carbonio organico e dell'azoto in campioni di suolo calcareo

Pesare, in capsula d'argento, una quantità del campione di suolo, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm, compresa tra 15 e 20 mg ($\pm$ 1µg). Sistemare la capsula sul supporto di alluminio. Aggiungere 40 µL della soluzione diluita (10 %) di HCl. Lasciare a riposo per una notte. Successivamente, aggiungere altri 40 µL della soluzione diluita di HCl. Lasciare a riposo per 4 ore e, sistemato il supporto di alluminio sulla piastra riscaldante, portare la temperatura a 65°C. Far essiccare il campione per circa 3 ore. Dopo raffreddamento, chiudere la capsula e sistemarla nel sampler dell'analizzatore elementare.

4.4. Determinazione delle quantità di carbonio e di azoto

Per la determinazione delle quantità di carbonio e di azoto presenti nel campione, seguire le istruzioni ed impiegare le condizioni d'analisi previste per l'apparecchiatura utilizzata.

5. Espressione dei risultati

Per la determinazione della composizione elementare dei diversi campioni, si rende necessaria la definizione del valore di un fattore di taratura (fattore K) analizzando opportune quantità di una sostanza organica standard (acetanilide) di cui è noto il contenuto percentuale di carbonio e di azoto.
Il valore del fattore K viene ottenuto utilizzando l'espressione

$$K = \frac{\%t \cdot Ms}{I}$$

dove

%t = contenuto percentuale teorico dell'elemento nella sostanza standard
Ms = massa della sostanza standard utilizzata per la taratura dell'analizzatore, espressa in milligrammi
I = area integrata relativa a ciascun composto gassoso.

Per il calcolo del contenuto percentuale di ciascun elemento viene utilizzata l'espressione:

$$C = \frac{K \cdot I}{M}$$

dove

C = contenuto percentuale di ciascun elemento
K = valore medio del fattore di taratura
I = area integrata relativa a ciascun costituente gassoso derivato dal campione
M = massa del campione utilizzata, espressa in milligrammi.

Per valutare la corretta funzionalità dell'analizzatore, è necessario eseguire una prova in bianco utilizzando una capsula di stagno (o di argento) vuota.
Le aree integrate ottenute devono essere sottratte nei calcoli per la determinazione del valore del fattore K o della composizione elementare dei campioni.
Per il calcolo del contenuto percentuale di carbonio e di azoto è possibile avvalersi del software disponibile per la gestione computerizzata del sistema.
Il contenuto di carbonio totale o organico e di azoto totale viene espresso in $g \cdot kg^{-1}$.

6. Note

40 µL di soluzione diluita di acido cloridrico sono sufficienti a neutralizzare ± 6 mg di $CaCO_3$.
Per campioni di suolo contenenti più di 500 g kg^{-1} di $CaCO_3$ si rende necessario trattare più volte il campione con la stessa quantità di HCl.
Il contenuto di carbonati può essere calcolato dalla quantità di carbonio ottenuta sottraendo la percentuale di carbonio organico da quella di carbonio totale.
L'H_2O formatasi durante il processo di "flash combustion" può essere eliminata utilizzando una colonna di $Mg(ClO_4)_2$.

7. Bibliografia

Buurman P., van Lagen B., Velthorst E. J, 1996. Manual for Soil and Water Analysis. Backhuys Publishers Leiden, The Netherlands

Dumas J.B.A.1831. Procédés de l'analyse organique. Ann.Chim.Phys. 247: 198-213

Nelson D. W., Sopmmers L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. *In:* Methods of Soil Analysis. Part 3 – Chemical Methods (D.L. Sparks, Ed.) SSSA Book Series n.5. SSSA and ASA Inc. Madison Wi, USA.
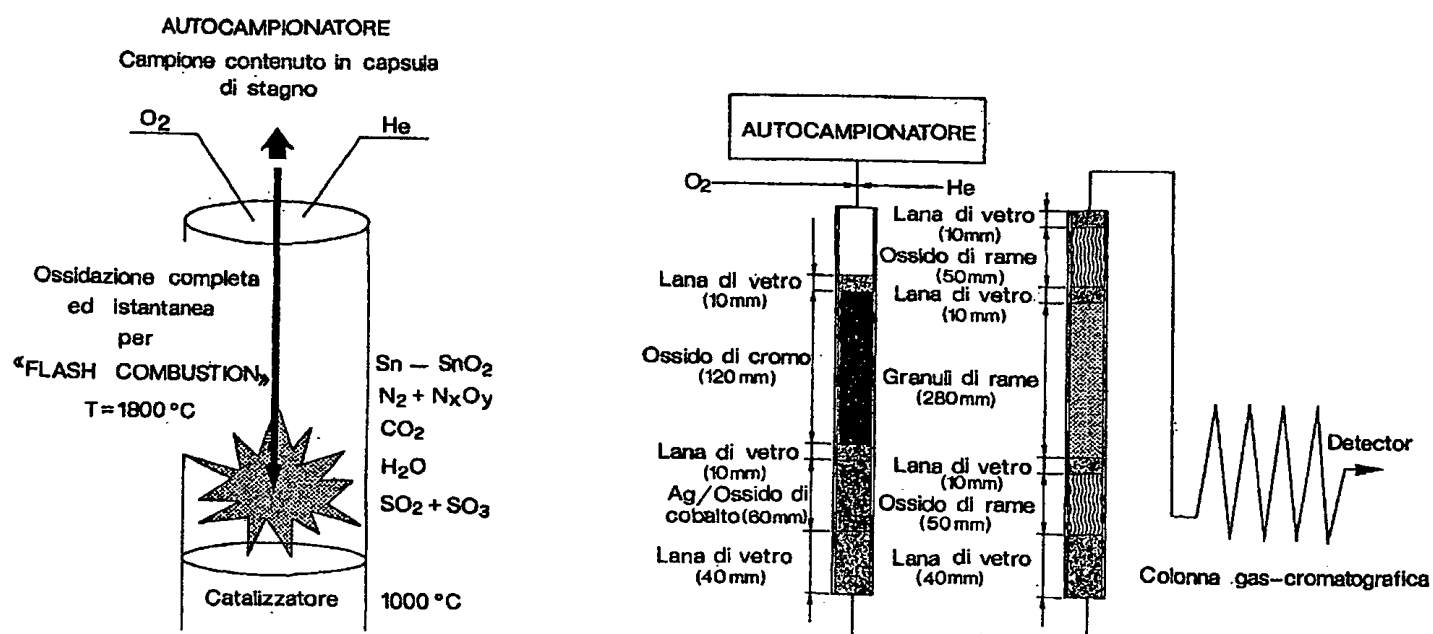
Figura 1 - Schematizzazione di un analizzatore elementare

Metodo VII.2

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO (METODO SPRINGER- KLEE)

1. Principio

Il carbonio organico viene ossidato ad anidride carbonica con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico, in condizioni standardizzate. La quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene determinata per titolazione con una soluzione di ferro (II) solfato. Il punto finale della titolazione viene accertato con l'aggiunta di un opportuno indicatore di ossidoriduzione o per via potenziometrica utilizzando un elettrodo di platino. Il metodo differisce dalla normale ossidazione per via umida come descritta dal metodo Walkley-Black in quanto la reazione tra carbonio organico e bicromato è resa quantitativa per riscaldamento della miscela a 160°C. Non sono necessari, pertanto, fattori di correzione.

2. Reagenti

- **Acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)]**
- **Acido fosforico (H_3PO_4) [85% (ρ = 1,695)]**
- **Soluzione (0,3334 moli · L^{-1}) di potassio bicromato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 98,08 g di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$) preventivamente essiccato in stufa, per almeno un'ora, a 130°C. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di ferro (II) solfato eptaidrato**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 100 mL di H_2O, 55,6 g di ferro (II) solfato eptaidrato ($FeSO_4$ 7 H_2O). Aggiungere lentamente, facendoli scorrere lungo le pareti interne del matraccio, 20 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare volume con H_2O. La soluzione non è stabile e va ripreparata di frequente (1-2 giorni). In ogni caso, il titolo della soluzione deve essere controllato per ogni serie di analisi.
- **Indicatore oxred**
  Sciogliere in 50 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)], in matraccio tarato da 100 mL, 0,2 g di sodio 4-difenilamminosolfonato ($C_{12}H_{10}NaNO_3S$). Portare a volume con H_2SO_4 [96% (ρ = 1,835).
- **Argento solfato (Ag_2SO_4) cristalli**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- matraccio per l'attacco da 200 mL fornito di termometro con scala fino a 200°C e graduazioni di 1°C (Figura 1);
- fornello Bunsen corredato di piastre di protezione in vetroceramica;
- potenziometro o pHmetro con possibilita' di lettura dei mV. In alternativa, titolatore automatico corredato di elettrodo combinato di platino e buretta automatica da 5 mL;
- agitatore magnetico.

4. Procedimento

4.1. Preparazione del campione

Trasferire nel matraccio per l'attacco le seguenti quantità di campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm:

- 5,0 g, per suoli con contenuto di carbonio organico inferiore a 14,5 g · kg^{-1};

- 2,5 g, per suoli con contenuto di carbonio organico compreso tra 14,5 e 28,5 g kg^{-1};
- 1,0 g, per suoli con contenuto di carbonio organico compreso tra 28,5 e 72,5 g · kg^{-1}.

Nel caso di suoli torbosi non si devono impiegare quantità di campione che contengano più di 80 mg di carbonio organico.
Se necessario aggiungere alcuni cristalli di Ag_2SO_4.

4.2. Ossidazione del carbonio organico ad anidride carbonica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire nel matraccio per l'attacco 20 mL della soluzione (0,3334 moli · L^{-1}) di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$).
Sistemare il matraccio per l'attacco in un bagno di acqua e ghiaccio e, facendo attenzione a non sovrariscaldare la miscela, aggiungere lentamente 26 mL di H_2SO_4.
Dopo aver inserito il termometro, avendo cura che il bulbo non tocchi il fondo del matraccio, riscaldare su fornello Bunsen il piu' rapidamente possibile per raggiungere la temperatura di 160 ± 2°C. Mantenere costante la temperatura per 10 minuti esatti, agitando leggermente la miscela. Raffreddare rapidamente a temperatura ambiente e trasferire quantitativamente il contenuto in un matraccio tarato da 200 mL. Portare a volume con H_2O. Mescolare e lasciare sedimentare il residuo minerale solido.

4.3. Titolazione volumetrica

Prelevare con pipetta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL a collo largo 20 mL della soluzione limpida. Aggiungere 100 mL di H_2O e, in successione, 8 mL di H_3PO_4 e 0,5 mL dell'indicatore oxred.
Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione di ferro solfato da violetto scuro a verde.

4.4. Titolazione potenziometrica

Nel caso della titolazione potenziometrica il potenziale varia da circa 900-1000 mV a 650-700 mV oltre il punto di equivalenza.
Se viene utilizzato titolatore automatico, è opportuno operare aggiunte unitarie non superiori ai 3µL.

4.5. Determinazione del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato

Le soluzioni di sali ferrosi non sono stabili a causa dell'ossidazione del ferro II da parte dell'ossigeno. Tale processo di ossidazione si verifica, seppur lentamente, anche sul sale allo stato solido. Pertanto, per ogni serie di analisi, è necessario controllare, il titolo esatto della soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di ferro (II) solfato.
Il metodo prevede di trattare una quantità nota della soluzione di bicromato allo stesso modo del campione per effettuare contemporaneamente la correzione relativa alla possibile parziale decomposizione del bicromato a caldo ed il controllo che tale decomposizione non sia stata eccessiva.
Prelevare con buretta di precisione e trasferire in un matraccio tarato da 200 mL, sistemato in un bagno di acqua e ghiaccio, 20 mL della soluzione (0,3334 moli · L^{-1}) di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$).
Aggiungere lentamente 26 mL di H_2SO_4. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer a collo largo da 250 mL 20 mL della soluzione. Aggiungere 100 mL di H_2O e, in successione, 8 mL di H_3PO_4 e 0,5 mL dell'indicatore oxred.
Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione di ferro solfato da violetto scuro a verde.
Effettuare, nelle stesse condizioni sperimentali, una prova in bianco a caldo (160 + 2°C) per accertare l'errore eventualmente causato dalla possibile parziale decomposizione del diicromato dovuta al riscaldamento.
Una differenza maggiore di 0,4 mL tra la titolazione con soluzione (0,2 moli L^{-1}) di ferro (II) solfato della soluzione di potassio bicromato e della prova in bianco trattata come il campione

indica la presenza di un errore o nella determinazione della molarità del ferro o nella procedura di riscaldamento.

4.6. Calcolo del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato

Tenuto conto che

$$MFe_{(II)} \cdot VFe_{(II)} = VCr_2O_7^{2-} \cdot MCr_2O_7^{2-} \cdot 6$$

si ha

$$MFe_{(II)} = 4 / VFe_{(II)}$$

dove

$MFe_{(II)}$ = molarità effettiva della soluzione di ferro (II) solfato
$VFe_{(II)}$ = volume della soluzione di ferro (II) solfato impiegato per la titolazione di $VCr_2O_7^{2-}$, espresso in millilitri
$VCr_2O_7^{2}$ = volume della soluzione di potassio bicromato utilizzata per la titolazione, espresso in millilitri (2 mL)
$MCr_2O_7^{2-}$= molarità della soluzione (0,3334 moli $\cdot$ L^{-1}) di potassio bicromato.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di carbonio organico è espresso in g $\cdot$ kg^{-1}.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{3}{2} \; \frac{(B-A)}{1000} \; \frac{MFe_{(II)}}{6} \cdot \frac{200}{20} \; 12 \; \frac{1000}{M}$$

dove

C = contenuto di carbonio organico, espresso in g kg^{-1}
3/2 = rapporto molare della reazione di ossidoriduzione (2 moli di potassio bicromato reagiscono con 3moli di C)
B = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della prova in bianco, espresso in mL
A = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della soluzione del campione, espresso in mL
200 mL/20 mL = rapporto volumetrico
$MFe_{(II)}$ = molarita' effettiva della soluzione di ferro (II) solfato
12 = peso atomico del carbonio, espresso in g $mole^{-1}$
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

da cui

$$C = 30 \cdot \frac{(B-A)}{M} \cdot MFe_{(II)}$$

5.1. Correzione in presenza di ioni cloruro

In presenza di una quantità di ioni cloruro superiore a 2 g $\cdot$ kg^{-1}, il contenuto effettivo di carbonio organico è dato da

$$Ce = C - (Cl^-/12)$$

dove

Ce = contenuto effettivo di carbonio organico, espresso in g · kg^{-1}
C = contenuto di carbonio organico, espresso in g · kg^{-1}
Cl^- = contenuto di ioni cloruro presenti nel campione, espresso in g · kg^{-1}
1/12 = fattore di conversione degli ioni cloruro consumati nella formazione del cloruro di cromile nella corrispondente quantità di C.

6. Valutazione del contenuto di sostanza organica

Considerando pari al 58 % il contenuto medio di carbonio nella sostanza organica del suolo, è possibile utilizzare il fattore 1,724 per trasformare i g · kg^{-1} di carbonio organico accertati nel corrispondente contenuto di sostanza organica:

$$\text{Sostanza organica} = C \cdot 1{,}724$$

7. Note

La presenza di ossidi superiori di manganese, di composti ferrosi e di cloruri può influire sull'accuratezza dei risultati dell'analisi.
Per la quantità trascurabile degli ossidi superiori di manganese e per la facile ossidabilità dei composti ferrosi durante l'essiccamento all'aria dei campioni di suolo, le interferenze significative possono derivare esclusivamente dalla presenza di cloruri. Gli ioni cloruro reagiscono, infatti, con il bicromato, con formazione di cloruro di cromile (CrO_2Cl_2) . Se presenti in quantità non superiore a 2 g · kg^{-1}, vanno eliminati preventivamente facendoli precipitare come argento cloruro.
Se i cloruri sono presenti in quantità più elevate, i risultati ottenuti devono essere corretti sulla base del loro contenuto, accertato con specifica determinazione analitica (Metodo IV.2, paragrafo 7.).

Figura 1 - Matraccio per attacco e relativo termometro

Metodo VII.3
DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO (METODO WALKLEY-BLACK)

1. Principio

Il carbonio organico viene ossidato ad anidride carbonica, in condizioni standardizzate, con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico.
La velocità della reazione viene favorita dall'innalzamento della temperatura conseguente alla brusca diluizione dell'acido.
Dopo un tempo stabilito, la reazione viene interrotta per aggiunta di opportuna quantità di H_2O e la quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene determinata per titolazione con una soluzione di ferro (II) solfato eptaidrato. Il punto finale della titolazione viene accertato con l'aggiunta di un opportuno indicatore di ossidoriduzione o per via potenziometrica utilizzando un elettrodo di platino.

2. Reagenti

- **Acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)]**
- **Acido fosforico (H_3PO_4) [85% (ρ = 1,695)]**
- **Soluzione (0,1667 moli · L^{-1}) di potassio bicromato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 49,032 g di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$) essiccato in stufa a 105°C. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di ferro (II) solfato eptaidrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 139 g di ferro (II) solfato eptaidrato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).
  Aggiungere lentamente, facendoli scorrere lungo le pareti interne del matraccio, 20 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
  Il titolo della soluzione non è stabile e deve essere controllato per ogni serie di analisi.
- **Indicatore oxred**
  Sciogliere in 50 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835), in matraccio tarato da 100 mL, 0,2 g di sodio 4-difenilamminosolfonato ($C_{12}H_{10}NaNO_3S$). Portare a volume con H_2SO_4 [96% (ρ = 1,835).
- **Argento solfato (Ag_2SO_4), cristalli**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- potenziometro o pHmetro con possibilità di lettura dei mV. In alternativa, titolatore automatico corredato di elettrodo combinato di platino e buretta automatica da 5 mL;
- agitatore magnetico;
- buretta automatica di precisione;
- dispensatore da 20 mL;
- dispensatore da 10 mL.

4. Procedimento

4.1. Preparazione del campione

Trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL le seguenti quantità del campione di suolo, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm:
- 2 g, per suoli con contenuto di carbonio organico inferiore a 6 g kg^{-1};
- 1g, per suoli con contenuto di carbonio organico compreso tra 6 e 18 g · kg^{-1};

- 0,5 g, per suoli con contenuto di carbonio organico superiore a 18 g · kg^{-1}

Nel caso di suoli torbosi non si devono impiegare quantità di campione che contengano più di 21 mg di carbonio organico.

Se necessario aggiungere alcuni cristalli di Ag_2SO_4.

4.2. Ossidazione del carbonio organico ad anidride carbonica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire nel matraccio conico di Erlenmeyer 10 mL della soluzione (0,1667 moli L^{-1}) di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$). Aggiungere, successivamente, 20 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)], facendoli percolare lentamente lungo le pareti interne del matraccio conico per non sovrariscaldare la miscela. Agitare con cautela evitando che particelle di suolo aderiscano alle pareti della beuta. Coprire con vetro da orologio e lasciare a riposo per 30 minuti.

Interrompere la reazione aggiungendo 200 mL di H_2O preventivamente raffreddata in frigorifero.

4.3. Titolazione volumetrica

Aggiungere nel matraccio conico di Erlenmeyer, 10 mL di acido fosforico (H_3PO_4) [85% (ρ = 1,695)] e 0,5 mL dell'indicatore oxred. Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione (0,5 moli L^{-1}) di ferro (II) solfato eptaidrato ($FeSO_4$ $7H_2O$) fino al viraggio dal blu al verde.

Se è stato utilizzato un volume della soluzione di ferro (II) solfato eptaidrato inferiore a 6 mL, ripetere la determinazione con una quantità inferiore di campione.

4.4. Titolazione potenziometrica

Nel caso della titolazione potenziometrica il potenziale varia da circa 900-1000 mV a 650-700 mV oltre il punto di equivalenza.

Se viene utilizzato titolatore automatico, è opportuno operare aggiunte unitarie non superiori ai 3μL.

4.5. Determinazione del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato

Le soluzioni di sali ferrosi non sono stabili a causa dell'ossidazione del ferro (II) da parte dell'ossigeno. Tale processo di ossidazione si verifica, seppur lentamente, anche sul sale allo stato solido. Pertanto, per ogni serie di analisi, è' necessario controllare, il titolo esatto della soluzione (0,5 moli L^{-1}) di ferro (II) solfato.

Il metodo prevede di trattare una quantità nota della soluzione di bicromato allo stesso modo del campione per effettuare contemporaneamente la correzione relativa alla possibile parziale decomposizione del bicromato a caldo ed il controllo che tale decomposizione non sia stata eccessiva.

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer a collo largo da 250 mL 10 mL della soluzione (0,1667 moli L^{-1}) di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$). Aggiungere, successivamente, 20 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)], facendoli percolare lentamente lungo le pareti interne del matraccio conico per non sovrariscaldare la miscela.

Coprire con vetro da orologio e lasciare a riposo per 30 minuti.

Interrompere la reazione aggiungendo 200 mL di H_2O preventivamente raffreddata in frigorifero e, in successione, 10 mL di acido fosforico (H_3PO_4) [85% (ρ = 1,695)] e 0,5 mL dell'indicatore oxred. Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione (0,5 moli L^{-1}) di ferro (II) solfato eptaidrato ($FeSO_4$ $7H_2O$) fino al viraggio dal blu al verde.

4.6. Calcolo del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato

Tenuto conto che

$$MFe_{(II)} \; VFe_{(II)} = VCr_2O_7^{2-} \; MCr_2O_7^{2-} \cdot 6$$

si ha

$$MFe_{(II)} = 10 / VFe_{(II)}$$

dove

$MFe_{(II)}$ = molarità effettiva della soluzione di ferro (II) solfato
$VFe_{(II)}$ = volume della soluzione di ferro (II) solfato impiegato per la titolazione di $VCr_2O_7^{2-}$, espresso in millilitri
$VCr_2O_7^{2-}$= volume della soluzione di potassio bicromato utilizzata per la titolazione, espresso in millilitri (10 mL)
$MCr_2O_7^{2-}$= molarita' della soluzione (0,1,667 moli L^{-1}) di potassio bicromato.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di carbonio organico è espresso in $g \cdot kg^{-1}$.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{3}{2} \cdot \frac{(B-A)}{1000} \cdot \frac{MFe_{(II)}}{6} \cdot 12 \cdot \frac{1000}{M} \cdot 1,30$$

dove

C = contenuto di carbonio organico, espresso in $g \cdot kg^{-1}$
3/2 = rapporto molare della reazione di ossidoriduzione (2 moli di potassio bicromato reagiscono con 3moli di C)
B = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della prova in bianco, espresso in mL
A = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della soluzione del campione, espresso in mL
$MFe_{(II)}$ = molarita' effettiva della soluzione di ferro (II) solfato
12 = massa atomica del carbonio, espressa in $g \cdot mole^{-1}$
1,30 = fattore di correzione empirico che tiene conto della parziale ossidazione (70 %) del carbonio organico
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

da cui

$$C = 3,9 \cdot \frac{(B-A)}{M} \cdot MFe_{(II)}$$

5.1. Correzione in presenza di ioni cloruro

In presenza di una quantità di ioni cloruro superiore a 2 $g \cdot kg^{-1}$, il contenuto effettivo di carbonio organico è dato da

$$Ce = C - (Cl^-/12)$$

dove

Ce = contenuto effettivo di carbonio organico, espresso in $g \cdot kg^{-1}$
C = contenuto di carbonio organico, espresso in $g \cdot kg^{-1}$
Cl^- = contenuto di ioni cloruro presenti nel campione, espresso in $g \cdot kg^{-1}$
1/12 = fattore di conversione degli ioni cloruro consumati nella formazione del cloruro di cromile nella corrispondente quantità di C.

6. Valutazione del contenuto di sostanza organica

Considerando pari al 58% il contenuto medio di carbonio nella sostanza organica del suolo, è possibile utilizzare il fattore 1,724 per trasformare i $g \cdot kg^{-1}$ di carbonio organico accertati nel corrispondente contenuto di sostanza organica:

$$\text{Sostanza organica} = C \cdot 1{,}724$$

7. Note

In alternativa alla soluzione (0,5 moli L^{-1}) ferro (II) solfato eptaidrato ($FeSO_4$ $7H_2O$), è possibile utilizzare una soluzione (0,5 moli L^{-1}) di ferro (II) ammonio solfato [$Fe\ (NH_4)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]. In tal caso, sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 196,06 g di ferro (II) ammonio solfato, aggiungere lentamente, facendoli scorrere lungo le pareti interne del matraccio, 20 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)], mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
Come indicatore può essere utilizzata anche la ferroina [soluzione di o-fenantrolina-ferro (II) solfato ($C_{36}H_{24}FeN_6O_4S$) in acido solforico]. In questo caso non va aggiunto l'acido fosforico.
Nelle condizioni previste dal metodo, la reazione di ossidazione del carbonio organico non è quantitativa. Deve essere utilizzato, pertanto, un opportuno fattore di correzione (1,30) che tiene conto con buona approssimazione dell'efficienza media di ossidazione del bicromato nei confronti della sostanza organica del suolo. Questa non è la stessa per tutti i composti organici, essendo molto bassa, ad esempio, per i composti aromatici policondensati. In conseguenza, quindi, della differente composizione della sostanza organica dovrebbero essere utilizzati specifici fattori di correzione per suoli ed orizzonti diversi.
La presenza di ossidi superiori di manganese, di composti ferrosi e di cloruri può influire sull'accuratezza dei risultati dell'analisi.
Per la quantità trascurabile degli ossidi superiori di manganese e per la facile ossidabilità dei composti ferrosi durante l'essiccamento all'aria dei campioni di suolo, le interferenze significative possono derivare esclusivamente dalla presenza di cloruri. Gli ioni cloruro reagiscono, infatti, con il bicromato, con formazione di cloruro di cromile (CrO_2Cl_2) . Se presenti in quantità non superiore a 2 $g \cdot kg^{-1}$, vanno eliminati preventivamente facendoli precipitare come argento cloruro.
Se i cloruri sono presenti in quantità più elevate, i risultati ottenuti devono essere corretti sulla base del loro contenuto, accertato con specifica determinazione analitica ((Metodo IV.2, paragrafo 7.).
Il contenuto di sostanza organica è correlato positivamente con la capacità di scambio cationico, con la formazione e la stabilità della struttura del suolo, con il valore di pH, con la quantità di macro- (azoto, fosforo, zolfo) e di micronutrienti.
La dotazione in sostanza organica di un suolo può essere valutata utilizzando gli schemi riportati nelle Figure 1 e 2 (Soltner, 1988).
Nella Figura 1, semplificata, il livello in sostanza organica, in suoli privi di calcare, viene valutato solamente in funzione del contenuto di argilla.
Nella Figura 2, completa, viene preso in considerazione anche il contenuto di carbonato di calcio.

8. Bibliografia

Soltner D. 1988. Le bases de la production vegetale. Tome 1: Le sol. 16 editione. Collection Sciences et Tecniques Agricoles. Sainte Gemmes Sur Loire, Angers
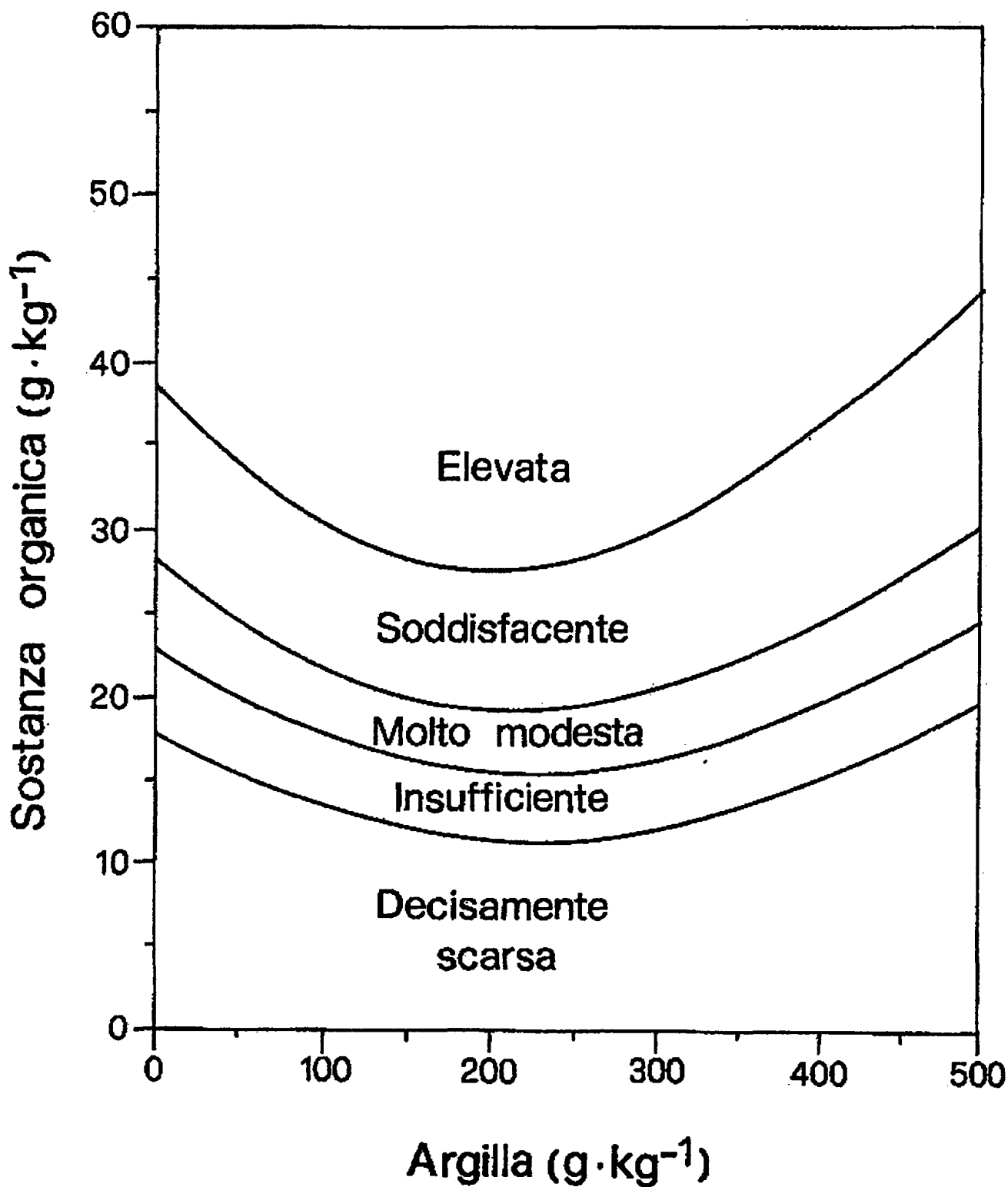
Figura 1 - Schema per la valutazione della sostanza organica in funzione dell'argilla
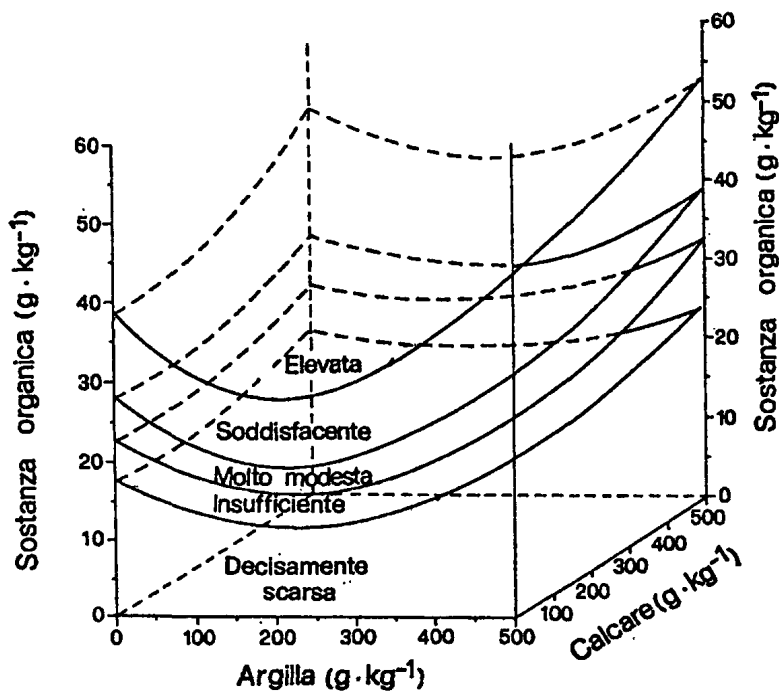
Figura 2 - Schema per la valutazione della sostanza organica in funzione dell'argilla e dei carbonati

VIII - FRAZIONAMENTO DEL CARBONIO ORGANICO

Metodo VIII.1

ESTRAZIONE, FRAZIONAMENTO E DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO

1. Principio

Le sostanze umiche vengono solubilizzate da una soluzione alcalina di sodio pirofosfato e sodio idrossido che provoca la dissociazione dei gruppi funzionali acidi e la sostituzione di cationi bivalenti e trivalenti con ioni sodio. La sostituzione degli ioni polivalenti con il catione disperdente è favorita anche dalla capacità chelante del pirofosfato. L'estraente può solubilizzare, però, anche sostanze non umiche ed in particolare carboidrati ed amminoacidi provenienti da residui vegetali ed animali solo parzialmente decomposti. Pertanto, è necessario separare la frazione non umica (NH) da quella umica (HA+FA) mediante cromatografia di adsorbimento in fase solida (SPE) su resina di polivinilpirrolidone. Dopo aver separato per precipitazione gli acidi umici, la frazione degli acidi fulvici, che è costituita da sostanze di natura polifenolica, viene trattenuta dalla resina in ambiente acido, per formazione di legami ad idrogeno con i gruppi fenolici, mentre le sostanze non fenoliche restano in soluzione e possono venir allontanate. Successivamente, gli acidi fulvici adsorbiti vengono eluiti con una soluzione di sodio idrossido che provoca la distruzione dei legami ad idrogeno per ionizzazione a pH elevato dei gruppi fenolici.

2. Reagenti

- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di sodio pirofosfato e sodio idrossido**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 900 mL di H_2O, 44,61 g di sodio pirofosfato ($Na_4P_2O_7$ $10H_2O$) e 4 g di sodio idrossido (NaOH). Dopo solubilizzazione dei reagenti, portare a volume con H_2O.
- **Azoto gassoso tecnico.**
- **Acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)]**
- **Acido fosforico (H_3PO_4) [85% (ρ = 1,695)]**
- **Soluzione diluita (50%) di acido solforico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 400 mL di H_2O, 520 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0.005 moli · L-1) di acido solforico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 900 mL di H_2O, 10 mL di soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di acido solforico (H_2SO_4). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,3334 moli · L-1) di potassio bicromato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 98,08 g di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$) preventivamente essiccato in stufa, per almeno un'ora, a 130°C. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di ferro (II) solfato**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 100 mL di H_2O, 55,6 g di ferro (II) solfato eptaidrato ($FeSO_4$ 7 H_2O). Aggiungere lentamente, facendoli scorrere lungo le pareti interne del matraccio, 20 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare volume con H_2O. La soluzione non è stabile e va ripreparata di frequente (2 -3 giorni). In ogni caso, il titolo della soluzione deve essere controllato per ogni serie di analisi.

- **Indicatore oxred**
  Sciogliere in 50 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)], in matraccio tarato da 100 mL, 0,2 g di sodio 4-difenilamminosolfonato ($C_{12}H_{10}NaNO_3S$). Portare a volume con H_2SO_4 [96% (ρ = 1,835)]. La soluzione si conserva al buio per alcuni mesi.
- **Polivinilpirrolidone resina insolubile (del tipo PVP Codice 85648/7, Aldrich, Germania)**
- **Soluzione (0,5 moli L-1) di sodio idrossido**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 20 g di sodio idrossido (NaOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Argento solfato (Ag_2SO_4) cristalli**
- **Lana di vetro**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore con bagno termostatico regolabile a 65°C (bagno Dubnoff);
- centrifuga corredata di rotore o adattatori per tubi da 50 o 150 mL;
- sistema per filtrazione con filtri a membrana, corredato di filtri HA da 0,45 µm;
- siringhe ipodermiche in plastica da 10 mL;
- matraccio per l'attacco da 200 mL fornito di termometro con scala fino a 200°C e graduazioni di 1°C (Metodo VII.2, Figura 1);
- fornello Bunsen corredato di piastre di protezione in vetroceramica;
- potenziometro o pHmetro con possibilità di lettura dei mV. In alternativa, titolatore automatico corredato di elettrodo combinato di platino e buretta automatica da 5 mL;
- agitatore magnetico.

4. Procedimento

4.1. Estrazione del carbonio organico

Trasferire in un contenitore a chiusura ermetica da 250 mL 10 g del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm. Aggiungere 100 mL della soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di sodio pirofosfato e sodio idrossido e far gorgogliare azoto attraverso la sospensione per circa un minuto. Tappare ermeticamente il recipiente e tenerlo per 24 ore in un bagno Dubnoff regolato a 80 scosse al minuto ed a 65°C.

Successivamente, raffreddare il recipiente in acqua fredda e travasare la sospensione in un tubo da centrifuga di 150 mL.

Centrifugare per 20 minuti a 2500÷2700 giri · $minuto^{-1}$. Filtrare il surnatante per filtro a membrana da 0,45 µm. Travasare il filtrato in contenitore pulito e asciutto. Far gorgogliare azoto ancora per un minuto e tappare ermeticamente.

I campioni non analizzati immediatamente possono essere conservati per alcuni giorni alla temperatura di 4°C.

4.2. Frazionamento dell'estratto

4.2.1. Preparazione della resina

Trasferire in un contenitore trasparente da 1÷1,5 L 50 g di polivinilpirrolidone. Aggiungere acqua di rubinetto ed agitare molto accuratamente. Lasciar decantare per 10÷15 minuti e scartare le frazioni ancora in sospensione. Ripetere l'operazione, in successione, due volte con acqua di rubinetto e due volte con H_2O. Aggiungere una quantità della soluzione (0,005 moli · L^{-1}) di acido solforico sufficente a coprire completamente la resina. Agitare e controllare che il valore di pH della sospensione sia compreso tra 1 e 2. La resina così preparata può essere conservata a temperatura ambiente, in recipiente chiuso e coperta di soluzione.

4.2.2. Preparazione delle colonnine cromatografiche

Le colonnine da utilizzare per la cromatografia di adsorbimento in fase solida (SPE) possono essere preparate utilizzando siringhe di materiale plastico da 10 mL, sostituendo l'ago ipodermico con un tubicino di gomma chiuso con una piccola pinza.

Si introduce nella siringa lana di vetro che viene pressata sul fondo fino a formare uno strato di circa 0,5 cm di spessore.

Versare nella siringa, fissata in posizione verticale ad un opportuno supporto, una quantità di resina acidificata sufficiente a formare, dopo sedimentazione, una colonna di 4÷6 cm^3. Aprire la pinzetta per far defluire il liquido, avendo cura che la resina non vada a secco.

4.2.3. Frazionamento del carbonio organico estratto

Prelevare e trasferire in tubo da centrifuga da 50 mL 25 mL dell'estratto in soluzione alcalina di sodio pirofosfato e sodio idrossido. Per aggiunta della soluzione (50%) di acido solforico, portare il pH ad un valore inferiore a 2. Agitare e lasciare a riposo per qualche minuto. Centrifugare per 20 minuti a 2500÷2700 giri $minuto^{-1}$ fino ad ottenere una sedimentazione soddisfacente.

Utilizzando una pipetta Pasteur, trasferire con cautela il sornatante nella colonnina.

Lasciare defluire il liquido, avendo cura che la resina non vada a secco.

Lavare la colonnina con 25 mL della soluzione (0.005 moli L^{-1}) di acido solforico. lasciando defluire la soluzione acida fino ad un livello posto appena al di sopra dello strato di resina.

Eluire, quindi, la frazione adsorbita sul PVP con la soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido. Scartare tutto l'eluato derivato dalle operazioni precedenti fino a che all'uscita del tubicino non appare la prima goccia colorata in giallo o giallo-bruno. Raccogliere la frazione degli acidi fulvici (colorata) direttamente nella provetta da centrifuga contenente gli acidi umici precipitati. Continuare l'eluizione con 20-25 mL della soluzione (0,5 moli L^{-1}) di sodio idrossido o comunque sino a che il liquido in uscita non appare completamente incolore. Trasferire quantitativamente la frazione (FA+HA) in un matraccio tarato da 25 o 50 mL e portare a volume con la soluzione eluente di sodio idrossido. Anche la frazione (FA+HA) puo' essere tenuta per alcuni giorni alla temperatura di 4°C, adottando gli accorgimenti previsti per conservare l'estratto totale.

4.3. Ossidazione del carbonio organico ad anidride carbonica.

Prelevare e trasferire nel matraccio per l'attacco un'aliquota (non superiore a 10 mL) dell'estratto totale o della frazione (FA+HA) contenente una quantità di carbonio organico compresa tra 5 e 25 mg. Per volumi inferiori a 10 mL, aggiungere un volume di soluzione estraente o della soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido fino a raggiungere i 10 mL totali.

Prelevare con buretta di precisione e trasferire nel matraccio per l'attacco 20 mL della soluzione di $K_2Cr_2O_7$.

Sistemare il matraccio per l'attacco in un bagno di acqua e ghiaccio e, facendo attenzione a non sovrariscaldare la miscela, aggiungere lentamente 26 mL di H_2SO_4 [96% (ρ = 1,835)] e qualche cristallo di argento solfato.

Dopo aver inserito il termometro, avendo cura che il bulbo non tocchi il fondo del matraccio, riscaldare su fornello Bunsen il più rapidamente possibile per raggiungere la temperatura di 160 ± 2°C. Mantenere costante la temperatura per 10 minuti esatti, agitando leggermente la miscela. Raffreddare rapidamente a temperatura ambiente e trasferire quantitativamente il contenuto in un matraccio tarato da 200 mL. Portare a volume con H_2O. Mescolare e lasciare sedimentare il residuo minerale solido.

4.4. Titolazione volumetrica

Prelevare con pipetta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL a collo largo 20 mL della soluzione limpida. Aggiungere 100 mL di H_2O e, in successione, 8 mL di H_3PO_4 [85% (ρ = 1,695)] e 0,5 mL dell'indicatore oxred.

Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione di ferro (II) solfato da violetto scuro a verde.

4.5. Titolazione potenziometrica

Nel caso della titolazione potenziometrica il potenziale varia da circa 900-1000 mV a 650-700 mV oltre il punto di equivalenza.

Se viene utilizzato titolatore automatico, è opportuno operare aggiunte unitarie non superiori ai 3μL.

4.6. Determinazioni in bianco

Prelevare e trasferire nel matraccio per l'attacco un'aliquota (non superiore a 10 mL) soluzione (0,1 moli L^{-1}) di sodio pirofosfato e sodio idrossido o della soluzione (0,5 moli L^{-1}) di sodio idrossido. Successivamente, procede esattamente come descritto ai paragrafi 4.3. e 4.4.

4.7. Determinazione il titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato

Le soluzioni di sali ferrosi non sono stabili a causa dell'ossidazione del ferro II da parte dell'ossigeno. Il processo di ossidazione si verifica, seppur lentamente, anche sul sale allo stato solido. E' necessario controllare, pertanto, il titolo esatto della soluzione di solfato ferroso per ogni serie di analisi.

Il metodo prevede di trattare una quantità nota della soluzione di bicromato allo stesso modo del campione per effettuare contemporaneamente la correzione relativa alla possibile parziale decomposizione del bicromato a caldo ed il controllo che tale decomposizione non sia stata eccessiva.

Trasferire in un matraccio tarato da 200 mL, sistemato in un bagno di acqua e ghiaccio, 5 mL della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di sodio pirofosfato e sodio idrossido o di soluzione (0,5 moli L^{-1}) di sodio idrossido. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato 20 mL della soluzione di $K_2Cr_2O_7$. Aggiungere lentamente 26 mL di H_2SO_4 facendoli percolare lentamente lungo le pareti internedel matraccio. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer a collo largo da 250 mL 20 mL della soluzione. Aggiungere 100 mL di H_2O e, in successione, 8 mL di H_3PO_4 e 0,5 mL dell'indicatore oxred.

Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione di ferro (II) solfato da violetto scuro a verde.

Effettuare, nelle stesse condizioni sperimentali, una prova in bianco a caldo (160+2°C) per accertare l'errore eventualmente causato dalla possibile parziale decomposizione del bicromato dovuta al riscaldamento.

Una differenza maggiore di 0,4 ml tra la titolazione della soluzione di potassio bicromato a temperatura ambiente o e quella trattata come il campione indica la presenza di un errore o nella determinazione della molarita' del ferro o nella procedura di riscaldamento.

4.8. Calcolo del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato

Tenuto conto che

$$MFe_{(II)} \; VFe_{(II)} = VCr_2O_7^{2-} \; MCr_2O_7^{2-} \cdot 6$$

si ha

$$MFe_{(II)} = 4 / VFe_{(II)}$$

dove

$MFe_{(II)}$ = molarità effettiva della soluzione di ferro (II) solfato

$VFe_{(II)}$ = volume della soluzione di ferro (II) solfato impiegato per la titolazione di $VCr_2O_7^{2-}$, espresso in millilitri

$VCr_2O_7^{2-}$ = volume della soluzione di potassio bicromato utilizzata per la titolazione, espresso in millilitri (2 mL)

$MCr_2O_7^{2-}$ = molarità della soluzione (0,3334 moli L^{-1}) di potassio bicromato.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di carbonio organico estraibile o umificato è espresso in g kg^{-1}.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C = \frac{3}{2} \frac{(B-A)}{1000} \frac{MFe_{(II)}}{6} \frac{200}{20} \cdot 12 \cdot \frac{1000}{M}$$

dove

C = contenuto di carbonio organico estraibile o umificato, espresso in g kg^{-1}
3/2 = rapporto molare della reazione di ossidoriduzione (2 moli di potassio bicromato reagiscono con 3moli di C)
B = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della prova in bianco, espresso in mL
A = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della soluzione del campione, espresso in mL
200 mL/20 mL = rapporto volumetrico
$MFe_{(II)}$ = molarita' effettiva della soluzione di ferro (II) solfato
12 = massa atomica del carbonio, espressa in g · $mole^{-1}$
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi

da cui

$$C = 30 \frac{(B-A)}{M} MFe_{(II)}$$

6. Calcolo dei parametri dell'umificazione

6.1. Indice di umificazione (HI)

E' dato dal rapporto tra il contenuto di carbonio organico non umico (CNH) e contenuto di carbonio umico (CH = CHA+FA) nell'estratto in pirofosfato alcalino. Tenuto conto che il contenuto di carbonio organico non umico (CNH) è dato dal contenuto di carbonio totale estraibile (TEC) meno quello umificato (CH), si ha

$$HI = \frac{TEC - CH}{CH}$$

6.2. Grado di umificazione (DH%)

Risulta dal rapporto percentuale tra il contenuto di carbonio umico (CH = CHA+FA) e quello di carbonio totale estraibile (TEC)

$$DH\% = 100 \frac{CH}{TEC}$$

6.3. Tasso di umificazione (HR%).

E' dato dal rapporto percentualela tra il contenuto di carbonio umico (CH = CHA+FA) e quello di carbonio organico totale TOC) determinato secondo il metodo Springer-Klee (Metodo VII.2):

$$HR\% = 100 \cdot \frac{CH}{TOC}$$

7. Note

Interferenze significative possono derivare dalla presenza di cloruri. Gli ioni cloruro reagiscono, infatti, con il bicromato, con formazione di cloruro di cromile (CrO_2Cl_2). Se presenti in quantità non superiore a 2 g kg^{-1}, vanno eliminati preventivamente aggiungendo alcuni cristalli di argento solfato e facendoli precipitare come AgCl.

IX - ALLUMINIO, FERRO E SILICIO

Metodo IX.1

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DI FERRO, ALLUMINIO E SILICIO

1. Principio

Il campione viene fuso in ambiente alcalino, la perla di fusione solubilizzata in acido cloridrico e il contenuto dei tre elementi determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS).

2. Reagenti

- **Miscela di fusione**
  Mescolare parti uguali di sodio carbonato (Na_2CO_3) e potassio carbonato (K_2CO_3)
- **Soluzione diluita (1:1 v/v) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 450 mL di H_2O, 500 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro (Fe)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio (Al)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di silicio (Si)**
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di sodio (Na) e potassio (K)**
  Trasferire in matraccio tarato da 500 mL 50 g della miscela di fusione. Aggiungere circa 200 mL di H_2O e, lentamente, la soluzione diluita (1:1 v/v) di acido cloridrico fino a cessata effervescenza.
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzioni standard di lavoro di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 500 mL 0, 0,5, 1, 2 e 3 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro.
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 ml della soluzione (50 g · L^{-1}) di sodio e potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione del ferro è, rispettivamente, di 0, 1, 2, 4 e 6 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 100 mL 0, 0,5, 1, 2 e 3 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di alluminio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (50 g L^{-1}) di sodio e potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione dell'alluminio è, rispettivamente, di 0, 5, 10, 20, e 30 mg · L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di silicio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 100 mL 0, 2, 4, 6 e 8 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di silicio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (50 g L^{-1}) di sodio e potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione del silicio è, rispettivamente, di 0, 20, 40, 60 e 80 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:
- crogioli di platino di capacità di 50 mL;
- forno a muffola;
- spettrofotometro in assorbimento atomico con bruciatore ad azoto protossido;
- spatola di platino.

4. Procedimento

4.1. Fusione del campione

Pesare, in crogiolo di platino, 1 g del campione di terra fine, setacciato a 0,2 mm e seccato in stufa a 105°C.
Aggiungere circa 5 g della miscela di fusione e omogeneizzare con l'aiuto di una spatola di platino.
Riscaldare la miscela su fiamma Bunsen, lentamente per evitare eccessivo schiumeggiamento.
Terminato lo sviluppo di gas, il crogiolo viene tenuto per 15 minuti in forno a muffola a 900°C.

4.2. Preparazione della soluzione

Per facilitare la frantumazione della perla di fusione, trasferire, dopo parziale raffreddamento, il crogiolo in un bicchiere contenente circa 100 mL di H_2O.
Aggiungere una quantità di soluzione diluita (1:1 v/v) di acido cloridrico sufficiente a solubilizzare completamente la massa fusa.
Estrarre con cautela il crogiolo dal bicchiere e lavarne le pareti con un getto di H_2O.
Trasferire quantitativamente il contenuto del bicchiere in un matraccio tarato da 500 mL.
Portare a volume con H_2O.
La soluzione deve essere assolutamente limpida. Una eventuale opalescenza può indicare la non completa solubilizzazione della silice e suggerire la necessità di ripetere il procedimento.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.3. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun elemento allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene per il ferro e fiamma azoto protossido-acetilene per alluminio e silicio. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.
Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Ferro	248,3 nm
Alluminio	309,3 nm
Silicio	251,6 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni. Se necessario, effettuare opportuna diluizione, ripristinando la concentrazione alcalina (5 g $\cdot$ L^{-1} di Na e K).
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto totale di ciascun elemento viene espresso in g $\cdot$ kg^{-1}, senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C_{Fe}, C_{Al}, C_{Si} = \frac{(A-B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C_{Fe}, C_{Al}, C_{Si} = contenuto totale di Fe, Al e Si nel suolo, espresso in g kg^{-1}
A = concentrazione dell'elemento nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione dell'elemento nella soluzione per la prova in bianco, espressa in mg· L^{-1}
V = volume finale, espresso in millilitri
D = fattore di diluizione (D = 1 se il campione in esame non è stato diluito)
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi.

7. Note

La fusione con miscela di sodio carbonato e potassio carbonato risulta vantaggiosa quando altre al contenuto totale di ferro deve essere determinato quello di altri elementi (Al, Ca, Mg, Mn e Si).
L'impiego di crogioli di grafite consente una più semplice manualità nel trattamento della perla di fusione. Tuttavia, i crogioli di grafite, anche se molto meno costosi di quelli di platino, possono essere utilizzati solamente per un numero limitato (6 – 10) di volte.

Metodo IX.2

DETERMINAZIONE DEL FERRO, DELL'ALLUMINIO, DEL MANGANESE E DEL SILICIO ESTRAIBILI IN DITIONITO-CITRATO

1. Principio

Gli ossidi di ferro e di alluminio "liberi", come goethite e gibbsite, sono estratti con una soluzione di sodio ditionito e sodio citrato. Il metodo detto di "Holmgren" (Holmgren, 1967) può, in alcuni casi, consentire la determinazione del manganese e/o del silicio. La concentrazione degli elementi è determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS).

2. Reagenti

- **Soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 17 g di sodio ditionito ($Na_2S_2O_4$) e 170 g di sodio citrato [$Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$].
  Portare a volume con H_2O.
  La soluzione deve essere preparata immediatamente prima dell'uso.
- **Soluzione (0.2 %) di "Superfloc"**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 50 mL, 100 mg di "Superfloc" 16 poliacrilammide (agente flocculante). Per favorire la solubilizzazione del prodotto, agitare al buio per circa 16 ore.
  Portare a volume con H_2O.
  La soluzione può essere conservata, al buio, per non più di una settimana.
  "Superfloc" è fornito dalla Ditta Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ, USA.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro (Fe)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio (Al)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di manganese (Mn)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di silicio (Si)**
- **Soluzione standard diluita di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del ferro è di 100 mg · L^{-1}
- **Soluzione standard diluita di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 20 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di alluminio.Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione dell'alluminio è di 200 mg · L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di manganese**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 250 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di manganese.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del manganese è di 40 mg · L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di silicio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 20 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di silicio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del silicio è di 200 mg L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (100 mg · L^{-1}) di ferro.
  Aggiungere a ciascun matraccio 20 mL della soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato.

Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del ferro è, rispettivamente, di 0, 5, 15, 25 mg L^{-1}

- **Soluzioni standard di lavoro di alluminio**
Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (200 mg L^{-1}) di alluminio.
Aggiungere a ciascun matraccio 20 mL della soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione dell'alluminio è, rispettivamente, di 0, 10, 30, 50 mg L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di manganese**
Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (40 mg · L^{-1}) di manganese.
Aggiungere a ciascun matraccio 20 mL della soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del manganese è, rispettivamente, di 0, 2, 6, 10 mg · L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di silicio**
Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (200 mg L^{-1}) di silicio.
Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del silicio è, rispettivamente, di 0, 10, 30, 50 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico con bruciatore ad azoto protossido.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Pesare 1000 mg del campione di terra fine (± 1 mg) in contenitore di materiale plastico da 100 mL adatto allo centrifugazione. Aggiungere 60 mL della soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato. Tenere in agitazione per 16 ore. Trasferire almeno 25 mL dell'estratto in tubo da centrifuga da 50 mL e aggiungere 3 gocce dalla soluzione di "Superfloc". Agitare e centrifugare per 15 minuti a 2500 giri minuti.
Il surnatante deve essere diluito 5 volte per il dosaggio di Al, Si e Mn. Trasferirne 10 mL in matraccio tarato da 50 mL e portare a volume con H_2O.
Il surnatante deve essere diluito 50 volte per il dosaggio di Fe. Trasferirne 10 mL in matraccio tarato da 100 mL e portare a volume con soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato. Successivamente, trasferire 10 mL di questa soluzione in matraccio tarato da 50 mL e portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun elemento allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene per il ferro e fiamma azoto protossido-acetilene per l'alluminio, il manganese e il silicio. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.

Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Ferro	248,3 nm
Alluminio	309,3 nm
Manganese	279,5 nm
Silicio	251,6 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun elemento viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C_{Fe}, C_{Al}, C_{Mn}, C_{Si} = \frac{(A - B) \cdot D \quad V}{M}$$

dove

C_{Fe}, C_{Al}, C_{Mn}, C_{Si} = contenuto di Fe, Al, Mn e Si "liberi" nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}
A = concentrazione dell'elemento nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione dell'elemento nella soluzione per la prova in bianco, espressa in mg· L^{-1}
D = fattore di diluizione (5 o 50)
V = volume della soluzione estraente utilizzato, espresso in millilitri
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

7. Note

Il sodio ditionito è un forte riducente e, in teoria, a valori di pH inferiori a 10 (Borggaard, 1988), dovrebbe consentire la trasformazione di Fe^{3+} in Fe^{2+}, inducendo la solubilizzazione degli ossidi di ferro. Tuttavia, è stato accertato che l'efficienza del processo di solubilizzazione risulta funzione delle dimensioni dei cristalli. L'impiego di campione di suolo secco all'aria, setacciato a 0,2 mm, può favorire la solubilizzazione di grossi cristalli di magnetite, goethite ed ematite (McKeague e Day, 1966; McKeague et al., 1971, Walker, 1983).
Anche se il metodo al ditionito è specifico per la determinazione degli ossidi di ferro "liberi", negli estratti può risultare presente ferro solubile in acqua, legato agli scambiatori o complessato dall'humus.
E' possibile, altresì, che il ditionito porti in soluzione una parte del ferro presente nei fillosilicati, nella nontronite specificatamente (Dudas e Harward, 1971), e negli idrossidi interstratificati nella montmorillonite e nella vermiculite (Carstea et al, 1970). Tuttavia, è stato dimostrato che il contenuto di ossidi di ferro di origine pedogenetica determinato con il metodo al ditionito risulta strettamente correlato con la quantità di entità cristalline accertate con l'impiego della diffrattometria a raggi-X.

8. Bibliografia

Borggaard O.K. 1988. Phase identification by phase dissolution techniques. In Iron in Soils and Clay Minersls (J.W.Stucki, Ed.) Reidel, Dordrecht, the Netherland

Carstea D.D, Harward M.E., Knox E.G. 1970. Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: II Dissolution. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34: 522-526

Dudas M.J. Harward M.E. 1971. Effect of dissolution treatment on standard and soil clays. Soil Sci. Soc. Am. J. 35: 134-140

Holmgren G.G.S. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31: 210-211

McKeague J.A., Day J.H. 1966. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci. 46: 13-22

McKeague J.A., Brydon J.A., Miles N.M. 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35: 33-38

Walker A.L. 1983. The effects of magnetite on oxalate- and dithionite-extractable iron.
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 1022-1026

Metodo IX.3

DETERMINAZIONE DEL FERRO, DELL'ALLUMINIO E DEL SILICIO ESTRAIBILI IN AMMONIO OSSALATO ACIDO

1. Principio

I composti a scarso ordine cristallino del ferro, dell'alluminio e del silicio sono estratti con una soluzione di ammonio ossalato acido. La concentrazione dei tre elementi è determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS). Il metodo è utilizzabile anche per i suoli calcarei.

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,168)]**
- **Soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di ammonio ossalato**
  Sciogliere in circa 800 mL di H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 28,42 g di ammonio ossalato monoidrato [$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$].
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0 2 moli · L^{-1}) di acido ossalico**
  Sciogliere in circa 800 mL di H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 25,21 g di acido ossalico diidrato ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).
- **Soluzione estraente di ammonio ossalato a pH 3**
  Trasferire in bicchiere da 1000 mL 350 mL della soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di ammonio ossalato e 268 mL della soluzione (0,2 moli L^{-1}) di acido ossalico. Portare il valore di pH a 3 per aggiunta di quantità opportune della soluzione di ammonio ossalato o di acido ossalico.
- **Soluzione (0.2 %) di "Superfloc"**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 50 mL, 100 mg di "Superfloc" 16 poliacrilammide (agente flocculante). Per favorire la solubilizzazione del prodotto, agitare al buio per circa 16 ore.
  Portare a volume con H_2O.
  La soluzione può essere conservata, al buio, per non più di una settimana.
  "Superfloc" è fornito dalla Ditta Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ, USA.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro (Fe)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio (Al)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di silicio (Si)**
- **Soluzione standard diluita di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del ferro è di 100 mg · L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 20 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione dell'alluminio è di 200 mg · L^{-1}
- **Soluzione standard diluita di silicio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 20 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di silicio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del silicio è di 200 mg · L^{-1}
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in H_2O , in matraccio tarato da 1000 mL, 10 g di potassio cloruro (KCl).
  Portare a volume con H_2O.

- **Soluzione di potassio cloruro da utilizzare per diluire 5 volte**
  Sciogliere in circa 800 mL di H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 2,38 g di KCl. Aggiungere con cautela 25 mL di HCl [37% (ρ = 1,186)].
  Dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di potassio cloruro da utilizzare per diluire 20 volte**
  Sciogliere in circa 600 mL di H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 2,01 g di KCl. Aggiungere 210 mL della soluzione estraente di ammonio ossalato a pH 3 e, con cautela, 21 mL di HCl [37% (ρ = 1,186)].
  Dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzioni standard di lavoro di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (100 mg · L^{-1}) di ferro.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione estraente di ammonio ossalato (pH 3), 5 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di potassio cloruro e 1 mL di di HCl [37% (ρ = 1,186)].
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del ferro è, rispettivamente, di 0, 5, 15, 25 mg L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (200 mg L^{-1}) di alluminio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione estraente di ammonio ossalato (pH 3), 5 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di potassio cloruro e 1 mL di HCl [37% (ρ = 1,186)].
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione dell'alluminio è, rispettivamente, di 0, 10, 30, 50 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di silicio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (200 mg L^{-1}) di silicio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione estraente di ammonio ossalato (pH 3), 5 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di potassio cloruro e 1 mL di HCl [37% (ρ = 1,186)].
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del silicio è, rispettivamente, di 0, 10, 30, 50 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli · minuto^{-1};
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico con bruciatore ad azoto protossido.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Pesare 1000 mg del campione di terra fine (± 1 mg) in contenitore di materiale plastico da 100 mL adatto allo centrifugazione. Aggiungere 50 mL della soluzione estraente di ammonio ossalato a pH 3. Tenere in agitazione, al buio, per 4 ore. Trasferire almeno 25 mL dell'estratto in tubo da centrifuga da 50 mL e aggiungere 3 gocce dalla soluzione di "Superfloc". Agitare e centrifugare per 15 minuti a 2500 giri minuti.

Trasferire 10 mL del surnatante in matraccio tarato da 50 mL e portare a volume con la soluzione di potassio cloruro da utilizzare per diluire 5 volte.

Trasferire 10 mL del surnatante in matraccio tarato da 200 mL e portare a volume con la soluzione di potassio cloruro da utilizzare per diluire 20 volte.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun elemento allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene per il ferro e fiamma azoto protossido-acetilene per l'alluminio e il silicio. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro

Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Ferro	248,3 nm
Alluminio	309,3 nm
Silicio	251,6 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.

Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun elemento viene espresso in mg · kg^{-1} con una cifra decimale.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C_{Fe}, C_{Al}, C_{Si} = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C_{Fe}, C_{Al}, C_{Si} = contenuto di Fe, Al e Si "attivi" nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}

A = concentrazione dell'elemento nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}

B = concentrazione dell'elemento nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}

D = fattore di diluizione (5 o 20)

V = volume della soluzione estraente utilizzato, espresso in millilitri

M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

7. Note

L'ammonio ossalato acido solubilizza gli ossidi di ferro "attivi" (spesso indicati come ossidi di ferro non cristallini, a scarso ordine cristallino o amorfi) che, definiti da dimensioni estremamente ridotte e, quindi, da estesa area superficiale, sono caratterizzati da elevata reattività. Questo tipo di ossidi di ferro comprende la ferridrite e i minerali ferridrite-simili.

L'estrazione in ammonio ossalato risulta influenzata dal tempo di reazione, dalla temperatura e dalla modalità dell'agitazione. Deve essere eseguita al buio per garantire la stabilità del complesso fotosensibile Fe(III)-ossalato.

Il ferro estraibile in ammonio ossalato comprende il ferro solubile in acqua, il ferro scambiabile e una frazione del ferro legato alla sostanza organica.

Il metodo può essere applicato per l'estrazione di fasi minerali contenenti alluminio. In particolare, risultano completamente solubilizzati i materiali allofanici, l'imogolite e i complessi Al-humus. Anche parte degli ossidrossidi di alluminio interstratificati nei minerali argillosi trimorfici possono essere solubilizzati.

Metodo IX.4

DETERMINAZIONE DEL FERRO, DELL'ALLUMINIO E DEL CARBONIO ESTRAIBILI IN SODIO PIROFOSFATO

1. Principio

Il ferro e l'alluminio, presenti nel suolo come complessi umici, sono estratti a valore di pH elevato (> 9) con una soluzione di sodio pirofosfato. La concentrazione di Fe e Al è determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS). La quantità di carbonio organico solubilizzata è misurata con l'impiego di analizzatore elementare.

2. Reagenti

- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di sodio pirofosfato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 44,6 g di sodio pirofosfato ($Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,2 %) di "Superfloc"**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 50 mL, 100 mg di "Superfloc" 16 poliacrilammide (agente flocculante). Per favorire la solubilizzazione del prodotto, agitare al buio per circa 16 ore.
  Portare a volume con H_2O.
  La soluzione può essere conservata, al buio, per non più dio una settimana
  "Superfloc" è fornito dalla Ditta Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ, USA
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ferro (Fe)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio (Al)**
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di carbonio organico**
  Sciogliere in 200 mL di acqua UHQ, in matraccio tarato da 500 mL, 1063,7 mg di potassio ftalato acido ($HOOCC_6H_4COOK$).
  Portare a volume con acqua Ultra High Quality (UHQ)
- **Soluzione standard diluita di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (!000 mg · L^{-1}) di ferro.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del ferro è di 100 mg L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 20 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio.
  Portare a volume con H_2O. In questa soluzione la concentrazione dell'alluminio è di 200 mg · L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di ferro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 100 mL 0, 2,5, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (100 mg L^{-1}) di ferro.
  Aggiungere a ciascun matraccio 20 mL della soluzione estraente di sodio pirofosfato.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione del ferro è, rispettivamente, di 0, 2,5, 5, 15, 25 mg L-1.
- **Soluzioni standard di lavoro di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 100 mL 0, 2,5, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (200 mg · L^{-1}) di alluminio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 20 mL della soluzione estraente di sodio pirofosfato.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione dell'alluminio è, rispettivamente, di 0, 5, 10, 30, 50 mg · L^{-1}.

- **Soluzioni standard di lavoro di carbonio organico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 25 mL 0, 2,5, 5, 10, 15, 20 mL della soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di carbonio organico.
  Portare a volume con acqua UHQ.
  In ciascuna delle sei la concentrazione del carbonio è, rispettivamente, di 0, 100, 200, 400, 600, 800 mg · L^{-1}.
- **Esano (C_6H1_4)**
- **Acetone (CH_3COCH_3)**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri · $minuto^{-1}$ o agitatore oscillante a 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$;
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico con bruciatore ad azoto protossido;
- analizzatore elementare;
- microbilancia;
- capsule di stagno (Ø 8 mm · h 5 mm);
- estrattore Soxhlet;
- supporto di alluminio con alloggiamento per le capsule;
- micropipetta da 50 μL.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Pesare circa 1000 mg del campione di terra fine (± 1 mg) in contenitore di materiale plastico da 250 mL adatto alla centrifugazione. Aggiungere 100 mL della soluzione di sodio pirofosfato. Tenere in agitazione per 16 ore. Trasferire almeno 25 mL dell'estratto in tubo da centrifuga da 50 mL e aggiungere 3 gocce della soluzione di "Superfloc" Agitare e centrifugare per 15 minuti a 20000 rpm.
Utilizzare il surnatante per la determinazione di Fe e Al, operando opportuna diluizione.
Trasferire in matraccio tarato da 50 mL 10 mL del surnatante e portare a volume con H_2O.
Se questa diluizione (1:4) non dovesse risultare sufficiente, è possibile ancora diluire (1:1) trasferendo 25 mL della soluzione già diluita in matraccio tarato da 50 mL e portando a volume con la soluzione standard per la prova in bianco.
Per eventuali, ulteriori diluizioni, accertarsi che la matrice abbia la stessa concentrazione di sodio pirofosfato (0,02 moli · L^{-1}) della soluzione standard di lavoro di Fe e Al.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.
Per il dosaggio del carbonio organico trasferire 10 mL dell'estratto in tubo da centrifuga da 15 mL. Centrifugare per almeno 15 minuti a 20000 rpm.
Non aggiungere la soluzione di "Superfloc"

4.2. Preparazione della curva di taratura per la determinazione di Fe e Al

Preparare la curva di taratura per ciascun elemento allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene per il ferro e fiamma azoto protossido-acetilene per l'alluminio.
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro
Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Ferro	248,3 nm
Alluminio	309,3 nm

5. Dosaggio

5.1. Determinazione del contenuto di Fe e Al

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.

Utilizzando le curve di taratura predisposte per Fe e Al, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

5.2. Determinazione del contenuto di carbonio organico solubilizzato in sodio pirofosfato

Utilizzare capsule di stagno, preliminarmente tenute a contatto per 8 ore, in estrattore Soxhlet, con miscela 1:1 di esano:acetone e, successivamente, essiccate per 16 ore a 250°C e fatte raffreddare in essiccatore.

Trasferire in capsula di stagno 50 µL di ciascuna soluzione standard di lavoro di carbonio organico e della soluzione in sodio pirofosfato. Portare a secco riscaldando a 65°C., su supporto di alluminio.

Se si ritiene che il campione contenga meno di 100 mg di carbonio organico per litro di soluzione, portare a secco nella stessa capsula altri 50 µL della soluzione in sodio pirofosfato.

Procedere come riportato nel Metodo VII.1, paragrafo 4, seguendo le istruzioni ed impiegando le condizioni d'analisi previste per l'apparecchiatura utilizzata.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di Fe e Al viene espresso in mg $\cdot$ kg^{-1} con una cifra decimale.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C_{Fe}, C_{Al} = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C_{Fe}, C_{Al} = contenuto nel suolo di Fe, Al legati alla sostanza organica, espresso in mg $\cdot$ kg^{-1}
A = concentrazione dell'elemento nella soluzione del campione, espressa in mg$\cdot$ L^{-1}
B = concentrazione dell'elemento nella soluzione per la prova in bianco, espressa in mg$\cdot$ L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume della soluzione estraente utilizzato, espresso in millilitri
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

Il contenuto di carbonio organico viene espresso in mg $\cdot$ kg^{-1}, con una cifra decimale.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C_{CO} = \frac{(A - B) \cdot V}{M \cdot n}$$

dove

C_{CO} = contenuto di carbonio organico solubilizzato in sodio pirofosfato, espresso in mg $\cdot$ kg^{-1}
A = concentrazione del carbonio organico nella soluzione del campione, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
B = contenuto del carbonio organico nella soluzione per la prova in bianco, espresso in mg $\cdot$ L^{-1}
L = volume della soluzione estraente utilizzato, espresso in millilitri
n = numero dei volumi (50 µL) della soluzione in sodio pirofosfato utilizzati
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

7. Note

"Superfloc" è un coagulante organico, non dovrebbe contenere Fe e Al e dovrebbe essere chimicamente e fisicamente inerte.

Tenuto conto che il sodio pirofosfato è un agente disperdente, risulta molto difficile ottenere un estratto perfettamente limpido.
Se l'estratto non è limpido, aggiungere una quantità più elevata di soluzione (0,2 %) di "Superfloc" o centrifugare nuovamente.
E' stato accertato che anche negli estratti centrifugati a velocità elevata possono essere presenti microcristalli di ossidi di ferro ricoperti di sostanza organica. Non è stato chiarito se questi complessi ossidi di ferro-sostanza umica siano presenti nel suolo o si formino durante l'estrazione.
La determinazione del contenuto dell'alluminio complessato con i costituenti umici risulta funzione del tipo di suolo e della metodologia utilizzata. Per i suoli o per gli orizzonti caratterizzati da elevato contenuto di sostanza organica, l'estrazione con soluzione di rame cloruro ($CuCl_2$) dovrebbe consentire una misura più accurata dell'Al legato a gruppi carbossilato o fenolici. Tuttavia, in suoli nei quali si accerta la presenza di minerali argillosi interstratificati o fasi dell'alluminio definite da scarso ordine cristallino, il rame cloruro può provocare la solubilizzazione di Al non legato alla sostanza organica.

Metodo IX.5

DETERMINAZIONE DELL'ALLUMINIO ESTRAIBILE IN RAME CLORURO

1. Principio

L'alluminio legato ai gruppi carbossilato o fenolici della sostanza umica viene estratto con soluzione di rame cloruro. Il contenuto dell'elemento è determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS).

2. Reagenti

- **Soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di rame cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 85,23 g di rame cloruro ($CuCl_2$ $2H_2O$).
  Portare a volume con H_2O.
- **Acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ = 1,400)]**
- **Soluzione (0,2 %) di "Superfloc"**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 50 mL, 100 mg di "Superfloc" 16 poliacrilammide (agente flocculante). Per favorire la solubilizzazione del prodotto, agitare al buio per circa 16 ore.
  Portare a volume con H_2O.
  La soluzione può essere conservata, al buio, per non più dio una settimana
  "Superfloc" è fornito dalla Ditta Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ, USA
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di alluminio (Al)**
- **Soluzione standard diluita di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 20 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di alluminio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione dell'alluminio è di 200 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di alluminio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 5, 15, 25 mL della soluzione standard diluita (200 mg L^{-1}) di alluminio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 30 mL della soluzione estraente di rame cloruro.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione dell'alluminio è, rispettivamente, di 0, 10, 30, 50 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico con bruciatore ad azoto protossido.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire circa 3 g del campione di terra fine in contenitore di plastica da 100 mL adatto allo centrifugazione. Aggiungere 30 mL della soluzione estraente di rame cloruro. Tenere in agitazione per 2 ore.
Trasferire almeno 25 mL dell'estratto in tubo da centrifuga da 50 mL e aggiungere 3 gocce dalla soluzione di "Superfloc" Agitare e centrifugare per 15 minuti a 20000 rpm.
Utilizzare il surnatante per la determinazione di Al, operando opportuna diluizione.

Trasferire in matraccio tarato da 50 mL 15 mL del surnatante e portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.
Se la diluizione indicata non dovesse risultare sufficiente, è possibile ancora diluire trasferendo aliquote della soluzione in matraccio tarato da 50 mL e portando a volume con la soluzione per la prova in bianco.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura per l'alluminio allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma azoto protossido-acetilene.
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro
Impiegare lampada specifica per l'alluminio, selezionando la lunghezza d'onda:

Alluminio 309,3 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di Al viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C_{Al}, = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C_{Al} = contenuto nel suolo di Al legato ai gruppi carbossilato e fenolici della sostanza umica, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione di Al nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione di Al nella soluzione per la prova in bianco, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
L = volume della soluzione estraente utilizzato, espresso in millilitri
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

7. Note

Il rame ha un'elevata affinità per i gruppi carbossilato che legano l'alluminio e riesce facilmente a sostituire l'Al fissato alla sostanza organica.
L'estrazione con $CaCl_2$ può solubilizzare, tuttavia, significative quantità di Al da materiali a scarso ordine cristallino o da vermiculiti e smectiti caratterizzate da interstratificazioni di idrossidi di alluminio (Juo e Kamprath, 1979, Oates e Kamprath, 1983).

8. Bibliografia

Iuo A.S.R., Kamprath E.J. 1979. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 35-38.

Oates K.M., Kamprath E.J. 1983. Soil acidity and liming: II. Evaluation of using aluminum extracted by various cholride salts for determining lime requirements. Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 690-692.

X - METALLI ALCALINI ED ALCALINO TERROSI

Metodo X.1

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DEI METALLI ALCALINI ED ALCALINO TERROSI

1. Principio

Il campione viene calcinato per eliminare i costituenti organici, che potrebbero inglobare alcuni degli elementi da determinare, e, successivamente, trattato con acido fluoridrico per disgregare i silicati.
I sali sono solubilizzati in ambiente acido e i metalli determinati per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS) (Izza et al., 1994)

2. Reagenti

- **Acido fluoridrico (HF) [50% (ρ = 1,155)]**
- **Acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)]**
- **Acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]**
- **Soluzione diluita (1:4 v/v) di acido solforico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio graduato da 1000 mL contenente circa 600 mL di H_2O, 250 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione diluita (1:1 v/v) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio graduato da 1000 mL contenente circa 400 mL di H_2O, 500 mL di acido cloridrico [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL, 11,73 g di lantanio ossido (La_2O_3). Umettare con H_2O e aggiungere con cautela 100 mL di acido cloridrico [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (15 g · L^{-1}) di cesio**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 20,42 g di cesio solfato (Cs_2SO_4). Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di litio (Li)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di sodio (Na)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di magnesio (Mg)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio (Ca)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di stronzio (Sr)**
- **Soluzioni standard diluite di litio (Li), sodio (Na), potassio (K), magnesio (Mg)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in tre matracci tarati da 100 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di ciascuno dei quattro elementi. Portare a volume con H_2O.
  In queste soluzioni la concentrazione del litio, del sodio, del potassio e del magnesio è, rispettivamente, di 50 mg L^{-1}).
- **Soluzioni standard diluite di calcio (Ca) e stronzio (Sr)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in due matracci tarati da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di ciascuno dei due elementi. Portare a volume con H_2O.

In queste soluzioni la concentrazione del calcio e dello stronzio è, rispettivamente, di (100 mg L^{-1}).

- **Soluzione standard di lavoro di litio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20 e 30 mL della soluzione standard diluita (50 mg · L^{-1}) di litio (Li).
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del litio è, rispettivamente, di 0, 1, 2 e 3 mg L^{-1}
- **Soluzione standard di lavoro di sodio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 5, 10 e 15 mL della soluzione standard diluita (50 mg L^{-1}) di sodio (Na).
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 mL della soluzione (15 g L^{-1}) di cesio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del sodio è, rispettivamente, di 0, 0,5, 1 e 1,5 mg L^{-1}
- **Soluzione standard di lavoro di potassio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in tre matracci tarati da 500 mL 10, 20 e 30 mL della soluzione standard diluita (50 mg L^{-1}) di potassio (K).
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del potassio è, rispettivamente, di 0, 1, 2 e 3 mg L^{-1}
- **Soluzione standard di lavoro di magnesio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 5, 10 e 15 mL della soluzione standard diluita (50 mg L^{-1}) di magnesio (Mg).
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 mL della soluzione (10 g L-1) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del magnesio è, rispettivamente, di 0, 0,5, 1 e 1,5 mg L^{-1}
- **Soluzione standard di lavoro di calcio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20, 30 mL della soluzione standard diluita (100 mg L^{-1}) di calcio (Ca).
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna della quattro soluzioni la concentrazione del calcio è, rispettivamente, di 0, 2, 4 e 6 mg L^{-1}
- **Soluzione standard di lavoro di stronzio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20 e 30 mL della soluzione standard diluita (100 mL · L^{-1}) di stronzio (Sr).
  Aggiungere a ciascun matraccio 50 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione dello stronzio è, rispettivamente, di 0, 2, 4 e 6 mg L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- capsule di platino;
- forno a muffola;
- bagnomaria;
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS).

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire in capsula di platino 1,5 g del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,2 mm.

Tenere la capsula per 4 ore in forno a muffola a 450°C.

Dopo calcinazione, lasciare raffreddare la capsula di platino. Umettare il residuo con alcune gocce di H_2O ed aggiungere, in successione, 15 mL di acido fluoridrico (HF) e 15 mL di soluzione diluita (1:4 v:v) di acido solforico (H_2SO_4).

Tenere la capsula su bagnomaria bollente, sotto cappa, fino ad ottenere un residuo di consistenza sciropposa.

Dopo raffreddamento, riprendere con una quantità di soluzione diluita (1:1 v:v) di acido cloridrico sufficiente a solubilizzare il residuo.

Se necessario, riscaldare leggermente.

Trasferire quantitativamente la soluzione in matraccio tarato da 500 mL.

Portare a volume con H_2O.

Filtrare per carta Whatman ® n°42 in contenitore di materiale plastico asciutto.

Prelevare con precisione e trasferire in due matracci tarati da 500 mL due aliquote di 200 mL di questa soluzione.

Per la determinazione del sodio, prelevare con buretta di precisione e trasferire in uno dei due matracci tarati da 500 mL 50 mL della soluzione (15 $g \cdot L^{-1}$) di cesio.

Portare a volume con H_2O.

Per la determinazione del litio, del potassio, del magnesio, del calcio e dello stronzio, prelevare con buretta di precisione e trasferire nell'altro matraccio tarato da 500 mL 50 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio.

Portare a volume con H_2O.

Conservare le soluzioni in contenitori di materiale plastico

Le prove in bianco vengono effettuate con le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione delle curve di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma ossidante aria-acetilene.

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.

Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Litio	670,8 nm
Sodio	589,6 nm
Potassio	766,5 nm
Magnesio	285,2 nm
Calcio	422,7 nm
Stronzio	460,7 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni. Se necessario, effettuare opportuna diluizione. Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun metallo alcalino ed alcalino-terroso viene espresso in g kg^{-1}, senza cifre decimali.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B) \cdot 2,5 \cdot D \cdot L}{M}$$

dove

C = contenuto del metallo nel suolo, espresso in mg $\cdot$ kg^{-1}
A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
B = concentrazione del metallo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
2,5 = fattore di diluizione (500 mL/200 mL = 2,5)
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata ulteriormente diluita)
L = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

7. Note

Per evitare possibili perdite di potassio, è consigliabile non superare i 450°C durante la calcinazione.

8. Bibliografia

Izza C., Canepa D., Facco S. 1994. Metalli alcalini ed alcalino-terrosi. *In*: Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo. Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali. Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. 77-81.

Metodo X.2
ESTRAZIONE E DETERMINAZIONE DEL POTASSIO NON SCAMBIABILE

1. Principio

Per estrarre il potassio non scambiabile, trattenuto principalmente negli interstrati dei minerali argillosi, il campione viene trattato, in condizioni standard, con acido nitrico bollente (Jackson, 1958; Knudsen et al., 1982).
Il contenuto di potassio viene determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico ad atomizzazione di fiamma (FAAS).

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) (37% (ρ = 1,186)**
- **Acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ =1,400)]**
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di acido nitrico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 97 mL di acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ = 1,400)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0.1 moli · L^{-1}) di acido nitrico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O 100 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di acido nitrico. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 11,73 g di lantanio ossido (La_2O_3). Umettare con H_2O distillata e aggiungere con cautela 100 ml di acido cloridrico [37% (ρ = 1,186)]. Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
- **Soluzione standard diluita di potassio (K)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL, 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del potassio è di 50 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di potassio (K)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL della soluzione standard diluita (50 mg L^{-1}) di potassio. Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del potassio è, rispettivamente, di 0, 5, 10, 15 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- Piastre di protezione per Bunsen in vetroceramica di tipo Ceram
- Spettofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS).

4. Procedimento

Trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 125 mL 2,5 g del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,2 mm.
Aggiungere 25 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di acido nitrico.
Sistemare il matraccio sulla piastra riscaldante, sotto cappa. All'inizio dell'ebollizione regolare la temperatura e continuare il riscaldamento per 15 minuti.
Successivamente, dopo raffreddamento, passare per filtro di carta (Whatman® n°50) raccogliendo il filtrato in matraccio tarato da 100 mL. Lavare il matraccio conico di Erlenmeyer utilizzando 4 aliquote da 15 mL della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido nitrico. Raccogliere il filtrato nello stesso matraccio tarato da 100 mL, aspettando che ciascuna aliquota sia passata completamente per il filtro prima di aggiungere la successiva.
Aggiungere 10 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

5. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene (FAAS).
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorrnanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.
Impiegare la lampada specifica e selezionare la lunghezza d'onda:

Potassio 766,5 nm

6. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione. assorbanze delle soluzioni campione ed effettuare eventuali diluizioni. Risalire quindi dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.
Per eventuali diluizioni, rispettare il rapporto con la soluzione di lantanio e portare a volume con soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido nitrico.

7. Espressione dei risultati

Il contenuto di potassio estraibile in acido nitrico viene espresso in mg · kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B)\ D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto nel suolo di potassio estraibile con acido nitrico, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione del potassio nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del potassio nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

Il valore di C (mg · kg^{-1}) diviso 391 consente di esprimere in centimoli $_{(+)}$ · kg^{-1} il contenuto di potassio estraibile con acido nitrico.

Il contenuto di potassio non scambiabile è dato dalla differenza tra la quantità di potassio estratta in acido nitrico e quella di potassio scambiabile in soluzione di NH_4OAc (Metodo XIII.1).

8. Note

La misura del contenuto di potassio può essere effettuata per spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), utilizzando indifferentemente le stesse modalità operative riportate per la tecnica spettrofotometrica FAAS.

9. Bibliografia

Jackson M. L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N.J., USA.

Knudsen D., Peterson G. A., Pratt P. F. 1982. Lithium, sodium and potassium. *In*: Methods of Soil Analysis (A. L. Page et al., Ed.) Part 2, 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, Wi, USA.

Metodo X.3

DETERMINAZIONE DEL POTASSIO ESTRAIBILE CON IL METODO MEHLICH III

1. Principio

Il potassio viene estratto dal suolo con la soluzione Mehlich III composta da acido acetico, ammonio nitrato, ammonio fluoruro, acido nitrico e EDTA (Mehlich, 1984).
Il contenuto del nutriente viene determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico ad atomizzazione di fiamma (FAAS).

2. Reagenti

- **Acido acetico glaciale (CH_3COOH) [99,9% (ρ=1,050)]**
- **Acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]**
- **Acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ=1,400)]**
- **Acido etilendiamminotetracetico (EDTA)**
- **Soluzione NH_4F-EDTA**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 138,9 g di ammonio floruro (NH_4F) e 73,5 g di acido etilendiamminotetracetico (EDTA). Dopo solubilizzazione dei reagenti, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di acido nitrico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 97 mL di acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ = 1,400)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione estraente Mehlich III**
  Trasferire in matraccio tarato da 2000 mL, contenente circa 1500 mL di H_2O, 40 g di ammonio nitrato (NH_4NO_3). Dopo solubilizzazione del reagente, aggiungere 8 mL della soluzione NH_4F-EDTA, 23 mL di acido acetico glaciale (CH_3COOH) [99,9% (ρ = 1,050)] e 6,5 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ = 1,400).
  Portare a volume con H_2O.
  Il pH finale deve essere pari a 2 ± 0,1
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 11,73 g di lantanio ossido (La_2O_3). Umettare con H_2O distillata e aggiungere con cautela 100 ml di acido cloridrico [37% (ρ = 1,186)]. Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
- **Soluzione standard diluita di K**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL, 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del potassio è di 50 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro di K**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL della soluzione standard diluita (50 mg · L^{-1}) di potassio. Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del potassio è, rispettivamente, di 0, 5, 10, 15 mg · L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:

- agitatore oscillante da 120÷140 cicli minuto^{-1};
- spettofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS).

4. Procedimento

Trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 150 mL 2,5 g del campione di terra fine all'aria. Aggiungere 25 mL della soluzione estraente Mehlich III. Tenere in agitazione per 15 minuti e passare per filtro di carta (Whatman® n°42) raccogliendo il filtrato in matraccio tarato da 100 mL. Lavare il matraccio conico di Erlenmeyer utilizzando 4 aliquote da 15 mL della soluzione estraente Mehlich III. Raccoglendo il filtrato nello stesso matraccio tarato da 100 mL, aspettando che ciascuna aliquota sia passata completamente per il filtro prima di aggiungere la successiva.
Aggiungere 10 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di lantanio. Portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

5. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene (FAAS).
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.
Impiegare la lampada specifica e selezionare la lunghezza d'onda:

Potassio 766,5 nm

6. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Per eventuali diluizioni, rispettare il rapporto con la soluzione di lantanio e portare a volume con la soluzione estraente Mehlich III.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

7. Espressione dei risultati

Il contenuto di potassio estraibile con soluzione Mehlich III nitrico viene espresso in mg kg^{-1}
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \cdot L}{M}$$

dove

C = contenuto nel suolo del potassio estraibile con il metodo Mehlich III, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione del potassio nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del potassio nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
L = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

8. Note

La misura del contenuto di potassio può essere effettuata per spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), utilizzando indifferentemente le stesse modalità operative riportate per la tecnica spettrofotometrica FAAS.
Il metodo Mehlich III è stato proposto per l'estrazione di più elementi dal suolo.

Il fosforo viene estratto per reazione con l'acido acetico e l'ammonio fluoruro.
Potassio, calcio, magnesio e sodio scambiabili vengono estratti dall'ammonio nitrato e dall'acido nitrico.
I micronutrienti rame, zinco manganese e ferro sono estratti dall'NH_4^+ e dall'agente chelante EDTA.

9. Bibliografia

Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of the Mehlich 2 extractant. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 15: 1409-1416.

Metodo X.4

DETERMINAZIONE DEL POTERE DI FISSAZIONE DEL POTASSIO

1. Principio

Il metodo si basa sulla valutazione della percentuale di potassio, rispetto ad una quantità nota aggiunta, che il suolo è capace di fissare, impedendone o limitandone la solubilità e, conseguentemente, la disponibilità per le piante.
Il potassio viene estratto con soluzione (1 mole L^{-1}) a pH 7 di ammonio acetato da un campione di suolo tal quale (prova di riferimento che consente di definire la quantità di potassio scambiabile naturalmente presente nel suolo) e da un campione dello stesso suolo al quale è stata aggiunta una quantità nota del nutriente.
La quantità di potassio aggiunta e non estratta viene considerata fissata.
Il contenuto di potassio viene determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico ad atomizzazione di fiamma (FAAS).
Tale determinazione è di notevole importanza per definire il grado di disponibilità per le piante del K aggiunto ai suoli coltivati.

2. Reagenti

- **Soluzione diluita (1:10 v/v) di ammonio idrossido**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 100 mL di soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30 % (ρ = 0,892).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione diluita (1:10 v/v) di acido acetico**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 100 mL di acido acetico (CH3COOH) [99,9% (ρ = 1,0499)].
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) a pH 7 di ammonio acetato**
  Trasferire in un bicchiere da 1000 mL, contenente circa 900 mL di H_2O, 77,08 g di ammonio acetato ($CH_3CO_2NH_4$). Dopo solubilizzazione del sale, con aggiunta di piccole quantità delle soluzioni diluite di ammonio idrossido o di acido acetico portare a 7 il valore di pH. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2 moli · L^{-1}) a pH 7 di ammonio acetato**
  Trasferire in un bicchiere da 500 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 77,08 g di ammonio acetato ($CH_3CO_2NH_4$). Dopo solubilizzazione del sale, con aggiunta di piccole quantità delle soluzioni diluite di ammonio idrossido o di acido acetico portare a 7 il valore di pH. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 500 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 11,73 g di lantanio ossido (La_2O_3). Umettare con H_2O distillata e aggiungere con cautela 100 ml di acido cloridrico [37% (ρ = 1,186)]. Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
- **Soluzione (400 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 40 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.

- **Soluzione standard diluita di potassio (K)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL, 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del potassio è di 50 mg · L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di potassio (K)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL della soluzione standard diluita (50 mg · L^{-1}) di potassio. Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di lantanio e 50 mL della soluzione (2 moli · L^{-1}) di ammonio acetato. Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del potassio è, rispettivamente, di 0, 5, 10, 15 mg · L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante da 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$;
- spettofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS).

4. Procedimento

4.1. Preparazione degli estratti

Trasferire 5 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer. Aggiungere 2,5 mL della soluzione diluita (400 mg · L^{-1}) di potassio, avendo cura che il campione venga bagnato omogeneamente.
Lasciare a riposo per 16 ore a +20°C chiudendo l'imboccatura del matraccio conico con pellicola sigillante (Parafilm).
Preparare la soluzione per la prova di riferimento seguendo le stesse modalità operative, sostituendo l'aggiunta di 2,5 mL della soluzione diluita (400 mg · L^{-1}) di potassio con l'aggiunta di 2,5 mL di H_2O.
Preparare le prove in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.
Successivamente, bagnare uniformemente il campione con circa 15 mL della soluzione (1 mole · L^{-1}) a pH 7 di ammonio acetato, mescolare bene e lasciare riposare per una notte. Filtrare per carta Whatman® n°42 in matraccio tarato da 100 mL. Portare a volume con la stessa soluzione di ammonio acetato.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma aria-acetilene (FAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro
Impiegare la lampada specifica, selezionando la lunghezza d'onda:

766,5 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Se necessario, effettuare opportuna diluizione rispettando i rapporti con la soluzione di lantanio e portando a volume finale con la soluzione (1mole · L^{-1}) di ammonio acetato.

6. Espressione dei risultati

Il potere di fissazione del potassio viene espresso in valore percentuale, con una cifra decimale.
Il contenuto di potassio estratto con soluzione (1 mole L^{-1}) a pH 7 di ammonio acetato da un campione di suolo tal quale (prova in bianco che consente di definire la quantità di potassio scambiabile naturalmente presente nel suolo) e da un campione dello stesso suolo al quale è stata aggiunta una quantità nota del nutriente viene espresso in mg · kg^{-1}.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C_K, C_W = \frac{(A-B) \cdot D \ V}{M}$$

dove

C_K, C_W = contenuto di potassio estratto da campioni di suolo trattati diversamente, espresso in mg kg^{-1} di K
A = contenuto di K nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione del potassio nelle prove in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume della soluzione estraente utilizzato, espresso in millilitri
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi.

Per il calcolo della percentuale di potassio fissato del suolo a 16 ore viene utilizzata l'espressione

$$F_k = 100 \frac{200 - (C_K - C_W)}{200}$$

dove

F_k = valore percentuale della quantità di K fissato dal suolo dopo 16 ore.
C_X = concentenuto di K estratto dal suolo trattato con soluzione di KCl, espesso in mg kg^{-1}
C_W= concentenuto di K estratto dal suolo nella prova di riferimento, espesso in mg kg^{-1}

Per la stima della percentuale di potassio fissato da suoli diversi a 60 giorni vengono utilizzate le espressioni

1) $F_{K,60g} = 9{,}0704 + 1{,}0601 \ F_{K,16h}$
2) $F_{K,60g} = 30 + 0{,}77 \ F_{K,16h}$

In particolare, la prima espressione è stata sperimentata per i suoli della Val Padana non acidi (Perelli et al., 1994), mentre la seconda espressione è stata sperimentata per alcuni suoli del Lazio meridionale (Indiati et al., 1992).

7. Note

La determinazione del contenuto di potassio può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP).

8. Bibliografia

Goldberg, L.F., Farini A. 1994. Determinazione delle basi di scambio. *In*: Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo. Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Roma.149-151.

Horton M. M. 1959. Infuence of Soil Type on Potassium Fixation. M.S. Thesis, Purdue Univ.

Hurlbult C.S. 1971. Dana's Manual of Mineralogy. 18[th] ed. John Wiley & Sons, Inc., New York..

Indiati R., Biondi F.A., Izza C., Figliolia A. 1992. Short-term equilibration procedures to evaluate soil K fixation capacity. Atti X Convegno Nazionale SICA. Roma 351-358.

McLean E.O., Adams J.L. Hartwig R.C. 1982. Improved corrective fertilizer reccomendations based on a two-step alternative usage of soil test II. Recovery of soil-equilibrated K. Soil Sc. Soc. Am. J. 46: 1198-1201.

Perelli M., Maggiolo R.. 1994. Fissazione del Potassio. *In*: Metodi Ufficiali di Analisi del Suolo. Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Roma. 155-158.

Pitchel J.R. , McLean E.O., Dick W.A. Esmaeilzadeh H. 1986. Refinement quicktest methodology for improved potassium fertilizer recommendations. Agron. J. 78:pp 772-774.

Sparks D.L., Huang P.M. 1985. Physical chemistry of soil potassium. *In*: Potassium in Agriculture (R.E. Munson, Edt.) ASA, CSSA and SSSA, Wi, USA.

XI - METALLI PESANTI

METODO XI.1

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI CADMIO, COBALTO, CROMO, RAME, MANGANESE, NICHEL, PIOMBO, ZINCO ESTRAIBILI IN ACQUA REGIA

1. Principio

In metodo prevede la solubilizzazione dei metalli pesanti in soluzione nitro-cloridrica a caldo. Il campione di suolo, pretrattato con perossido di idrogeno, è mineralizzato con acqua regia.
La digestione del campione può essere eseguita:
- su piastra riscaldante, a riflusso;
- in apparecchiatura a microonde.
Il contenuto dei metalli può essere determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GAAS).

2. Reagenti

- **Acido nitrico (HNO_3) [65 % (ρ = 1,400)]**
- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ =1,168)]**
- **Perossido di idrogeno (H_2O_2) [30% m/m 110 volumi (ρ = 1,122)]**
- **2-ottanolo o agente antischiuma volatile (per esempio, etanolo)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cadmio (Cd)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cobalto (Co)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di rame (Cu)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cromo (Cr)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di manganese (Mn)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di nichel (Ni)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di piombo (Pb)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di zinco (Zn)**
- **Sali modificatori di matrice: $NH_4H_2PO_4$, $Mg(NO_3)_2$**
- **Soluzioni standard diluite di cadmio (Cd), cobalto (Co), rame (Cu), cromo (Cr), manganese (Mn), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matracci tarati da 500 mL le aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) indicate nella Tabella 1 (II colonna). Portare a volume con H_2O. La concentrazione del metallo nella rispettiva soluzione è riportata nella III colonna della Tabella 1.

Tabella 1 – Aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) da prelevare e trasferire in matraccio tarato da 500 mL e concentrazione del metallo nella rispettiva soluzione

Elemento	Aliquota da prelevare (mL)	Concentrazione ottenuta (mg · L^{-1})
Cadmio	12,5	25
Cobalto	25	50
Cromo	25	50
Manganese	25	50
Nichel	25	50
Piombo	50	100
Rame	25	50
Zinco	12,5	25

- **Soluzioni standard diluite di cadmio (Cd), cobalto (Co), rame (Cu), cromo (Cr), manganese (Mn), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn) per le misure in GFAAS**
  Le soluzioni standard diluite per le misure da effettuare in GFAAS si preparano in tre fasi successive di diluizione.
  ***I^a* diluizione**: per ciascun metallo, prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote di soluzione standard a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) indicate nella II colonna della Tabella 2. Portare a volume con H_2O.
  ***II^a* diluizione:** per ciascun metallo, prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote delle soluzioni della I^a diluizione, riportate nella III colonna della Tabella 2. Portare a volume con H_2O.
  ***III^a* diluizione:** prelevare con buretta di precisione e trasferire in un matraccio tarato da 500 mL 50 mL di ogni soluzione. Portare a volume con H_2O. La concentrazione di ogni metallo nella soluzione finale è riportata nella IV colonna della Tabella 2.

Tabella 2 - Aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) da prelevare per la preparazione delle soluzioni standard diluite e concentrazione di ogni metallo nella soluzione finale per le misure in GFAAS.

Elemento	Iª diluizione: Aliquota da prelevare (mL)	IIª diluizione Aliquota da prelevare (mL)	Concentrazione raggiunta (mg · L^{-1})
Cadmio	10	5	0,02
Cobalto	25	20	0,20
Cromo	25	10	0,10
Manganese	25	10	0,10
Nichel	25	20	0,20
Piombo	25	20	0,20
Rame	25	20	0,20
Zinco	10	10	0,04

- **Soluzioni standard di lavoro di cadmio (Cd), cobalto (Co), rame (Cu), cromo (Cr), manganese (Mn), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20 e 40 mL di soluzione standard diluita di ciascun metallo. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle soluzioni, la concentrazione di ogni metallo è riportata nella Tabella 3.

Tabella 3. – Concentrazione di ciascun metallo nelle rispettive soluzioni standard di lavoro

Elemento	0 mL	10 mL	20 mL	40 mL
	Concentrazione raggiunta mg · L^{-1}			
Cadmio	0	0,5	1,0	2,0
Cobalto	0	1,0	2,0	4,0
Cromo	0	1,0	2,0	4,0
Manganese	0	1,0	2,0	4,0
Nichel	0	1,0	2,0	4,0
Piombo	0	2,0	4,0	8,0
Rame	0	1,0	2,0	4,0
Zinco	0	0,5	1,0	2,0

- **Soluzioni standard di lavoro di cadmio (Cd), cobalto (Co), rame (Cu), cromo (Cr), manganese (Mn), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn) per le misure in GFAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL di soluzione standard diluita di ogni metallo. Aggiungere la quantità necessarie degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 4. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni, la concentrazione di ogni elemento è riportata nella Tabella 5.

Tabella 4 – Quantità degli specifici sali modificatori di matrice da aggiungere alle soluzioni standard di lavoro di ogni metallo e alle soluzioni in esame per le misure in GFAAS

Soluzione standard di lavoro	Modificatori di matrice
Cadmio	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg)
Cobalto	$Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)
Cromo	$Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)
Manganese	$Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)
Nichel	$Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)
Piombo	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg)
Rame	------
Zinco	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg) oppure $Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)

Tabella 5 - Concentrazione di ciascun metallo nelle rispettive soluzioni standard di lavoro per le misure in GFAAS

Elemento	0 mL	10 mL	20 mL	30 mL
	Concentrazione raggiunta mg · L^{-1}			
Cadmio	0	0,002	0,004	0.,006
Cobalto	0	0,020	0,040	0,060
Cromo	0	0,010	0,020	0,030
Manganese	0	0,010	0,020	0,030
Nichel	0	0,020	0,040	0,060
Piombo	0	0,020	0,040	0,060
Rame	0	0,020	0,040	0,060
Zinco	0	0,004	0,008	0,012

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:

- piastra riscaldante;
- refrigerante di Liebig;
- forno a microonde (potenza > 600 W) con dispositivi di chiusura e programmazione operativa;
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma aria/acetilene (EAAS) ed elettrotermica (GFAAS).

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione per mineralizzazione su piastra riscaldante

Trasferire 1 g del campione di terra fine, secco all' aria e setacciato a 0,2 mm, in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL, umettare con pochi mL di H_2O ed acidificare con qualche goccia di HNO_3. Aggiungere, in aliquote successive, 20 mL di H_2O_2 e miscelare la sospensione. Tenere il matraccio conico su piastra riscaldante e riscaldare con cautela dopo ogni aggiunta. Controllare la formazione di schiuma con piccole aggiunte di 2-ottanolo (o di altro agente antischiuma). Ridurre il volume a circa 3 mL e raffreddare. Aggiungere 9 mL di HCl e 3 mL di HNO_3. Applicare il refrigerante di Liebig e riscaldare ancora per 2 ore. Trasferire la sospensione in tubo da centrifuga, risciacquando la beuta e la canna del refrigerante con H_2O, che verrà aggiunta alla sospensione. Centrifugare a 4000 giri minuto^{-1} per 5 minuti. Trasferire la soluzione limpida in matraccio tarato da 100 mL. Lavare più volte il residuo con H_2O, centrifugando e trasferendo il surnatante nello stesso matraccio tarato da 100 mL. Portare a volume con H_2O.

La prova in bianco viene effettuata con le stesse modalità operative sulla soluzione composta da 3 mL di H_2O_2, 9 mL di HCl e 3 mL di HNO_3.

Per le misure in GFAAS, aggiungere alle soluzioni le quantità degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 4.

4.2. Preparazione della soluzione per mineralizzazione con forno a microonde

Trasferire 1 g del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,2 mm, nell'apposito contenitore. Addizionare 3 mL di H_2O_2 e lasciare a riposo il contenitore aperto per 20 minuti. Aggiungere 9 mL di HCl e 3 mL di HNO_3. Chiudere il contenitore ed inserirlo nel forno a microonde. Impostare il seguente ciclo operativo:

1° step 10 min a 250 W
2° step 10 min a 450 W
3° step 10 min a 600 W
4° step 5 min a 250 W
ventilazione per 10 min.

Dopo raffreddamento trasferire la sospensione in tubo da centrifuga e procedere come riportato al punto 4.1.

La prova in bianco viene effettuata con le stesse modalità operative sulla soluzione composta da 3 mL di H_2O_2, 9 mL di HCl e 3 mL di HNO_3. Per le misure in GFAAS, aggiungere alle soluzioni le quantità degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 5.

4.3 Preparazione delle curva di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico utilizzando atomizzazione a fiamma aria-acetilene (FAAS), o elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare le lampade specifiche e selezionare le seguenti lunghezze d'onda:

Cadmio	228,8 nm
Cobalto	240,7 nm
Cromo	357,9 nm
Manganese	279,5 nm
Nichel	232,0 nm
Piombo	217,0 nm
Rame	324,8 nm
Zinco	231,9 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione

6. Espressione dei risultati

Il contenuto dei metalli pesanti estraibili in acqua regia viene espresso in mg kg^{-1}, con due o con una cifra decimale, rispettivamente, se il valore accertato è inferiore a 2 mg kg^{-1} o compreso tra 2 e 20 mg kg^{-1}
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B) \cdot D \ V}{M}$$

dove

C= contenuto del metallo nel suolo, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del metallo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

7. Interpretazione dei risultati

Pur in assenza di un effettivo collegamento a livello nazionale che consenta una precisa conoscenza dei contenuti caratteristici, e spesso tra loro molto differenti, dei metalli pesanti nelle diverse regioni italiane, è possibile individuare un intervallo di concentrazione per ogni singolo metallo che può essere ragionevolmente definito "normale" Nella Tabella 6 vengono riportati i valori di concentrazione di alcuni metalli pesanti riscontrabili in suoli coltivati e naturali. I dati derivano dalle analisi di suoli campionati in almeno 10 regioni italiane (Barbafieri et al. 1996). I valori di concentrazione riportati presentano alcune specificità che derivano sia dall'evoluzione dei substrati pedogenetici caratteristici di alcune aree mediterranee (Nichel), sia da particolari attività di carattere antropico (Piombo, Zinco, Rame). In ogni caso è opportuno sottolineare come in presenza di questi valori non si siano mai verificati fenomeni di fitotossicità, nè particolari problemi di carattere ambientale.

Tabella 6 - Valori di concentrazione di alcuni metalli pesanti accertati in suoli coltivati e naturali.

Elemento	Concentrazione (mg · kg^{-1})
Cadmio	0,1 - 5
Cobalto	1 – 20
Cromo	10 – 150
Manganese	750 – 1000
Nichel	5 – 120
Piombo	5 – 120**
Rame	10 – 120*
Zinco	10 – 150*

*Le concentrazioni più elevate di Rame e Zinco sono caratteristiche di molti suoli utilizzati per la viticoltura
**Gli elevati livelli di Piombo (sicuramente non naturali) tengono conto dei valori che spesso si riscontrano nei suoli ubicati nelle vicinanze di vie di comunicazione ed in suoli in cui le colture hanno reso necessario l' intervento con antiparassitari a base di arseniato di piombo

8. Note

Le soluzioni standard diluite rimangono chimicamente stabili per 2-3 giorni.
E' necessario verificare che il pH di questa soluzioni sia ≤ 3. L'innalzamento del valore di pH favorisce la formazione di idrossidi metallici, semplici o complessi, insolubili.
Per suoli caratterizzati da contenuto di carbonio organico maggiore del 20 g kg^{-1} sono necessarie più elevate quantità di perossido di idrogeno per la distruzione della sostanza organica.
Per quanto riguarda l'attendibilità della misura, va tenuto presente che l'utilizzazione delle tecniche spettrofotometriche richiede apparecchiature dotate di sistemi di correzione del background (arco al deuterio, Zeeman, Smith- Hieftje etc.).
La misura del contenuto dei metalli può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), utilizzando indifferentemente le stesse modalità operative proposte per le tecniche FAAS e GFAAS. L'adozione dell'ICP/AES è preferibile perché vengono controllate e soppresse direttamente le interferenze che si potrebbero verificare per sovrapposizione delle bande spettrali in emissione dei metalli presenti contemporaneamente nella soluzione. In particolare, l'adozione dell'ICP/AES richiede la correzione del background per punti, come indicato dagli appositi manuali in dotazione.

9. Bibliografia

Barbafieri M., Lubrano L., Petruzzelli G. 1996. Characterization of heavy metal pollution in soil. Ann. Chim. 86: 635-652.

Metodo XI.2

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI CADMIO, COBALTO, CROMO, RAME, MANGANESE, NICHEL, PIOMBO, ZINCO ESTRAIBILE IN ACQUA REGIA IN SUOLI CONTAMINATI

1. Principio

Il metodo prevede la determinazione dei metalli pesanti nelle frazioni granulometriche con diametro delle particelle superiore a 2 cm, compreso tra 2 cm e 2 mm e inferiore a 2 mm. I metalli vengono solubilizzati in soluzione nitro-cloridrica a caldo, secondo l'iter riportato nel Metodo XI.1, e determinati per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GAAS).

2. Reagenti

I tutti i reagenti necessari e la preparazione delle soluzioni standard diluite e di lavoro per le misure in FAAS e in GFAAS sono riportati al paragrafo 2 del Metodo XI.1.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- tutte le apparecchiature elencate al paragrafo 3 del Metodo XI.1;
- setacci a maglie da 2 cm e 2 mm;
- mulino di agata.

4. Procedimento

Tenere in stufa preriscaldata a 105°C, per almeno 6 ore. 250 g del campione di suolo grezzo per l'analisi. Passare il campione per setaccio con maglie da 2 cm. Pesare il materiale rimasto sul setaccio (Frazione F_1). Calcolare la percentuale in peso della frazione, rispetto al peso iniziale del suolo ($A_1\%$).
Passare per setaccio con maglie da 2 mm il materiale con diametro delle particelle inferiore a 2 cm. Pesare la frazione di suolo trattenuta dal setaccio (Frazione F_2), caratterizzata da particelle con diametro compreso tra 2 cm e 2 mm e la frazione passata dal setaccio (Frazione F_3), caratterizzata da particelle con diametro inferiore a 2 mm. Calcolare le percentuali in peso delle due frazioni, rispetto al peso iniziale del suolo ($A_2\%$, $A_3\%$).
Pesare e macinare finemente 20 g della frazione F_2 (diametro delle particelle compreso tra 2 cm e 2 mm).
Portare l'indagine analitica sulle frazioni F_1, F_2 e F_3 secondo la metodologia riportata dal Metodo XI.1, paragrafi 4, 5, e 6.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun metallo viene espresso in mg kg^{-1}, con due od una cifra decimale, rispettivamente, se il valore accertato è inferiore a 2 mg · kg^{-1} o compreso tra 2 e 20 mg · kg^{-1}.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (CF_1 \cdot A_1\%) + (CF_2 \cdot A_2\%) + (CF_3 \cdot A_3\%)$$

dove

C = contenuto di ciascun metallo nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}
CF_1, CF_2, CF_3 = contenuto di ciascun metallo presente nelle frazioni F_1, F_2 ed F_3
A_1, A_2, A_3 = percentuali in peso di ciascuna frazione granulometrica.

6. Bibliografia

Deliberazione del 27.07.1984. Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del D.P.R. 915/1982.

Metodo XI.3
DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DI MOLIBDENO

1. Principio

La metodologia è quella proposta da Sims (1996) e prevede la fusione alcalina del campione di suolo. La determinazione del contenuto di molibdeno viene eseguita per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2. Reagenti

- **Sodio carbonato anidro (Na_2CO_3)**
- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ =1,168)]**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di molibdeno (Mo)**
- **Soluzione standard diluita di molibdeno (Mo) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 5 mL di soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di molibdeno.
  Portare a volume con H_2O.
  La concentrazione del molibdeno in questa soluzione è di 5 mg L^{-1}
- **Soluzione standard diluita di molibdeno (Mo) per le misure in GFAAS**
  La soluzione standard diluita per le misure da effettuarso mediante GFAAS si prepara in due successive fasi di diluizione.
  I^a^ diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL di soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di molibdeno.
  Portare a volume con H_2O.
  La concentrazione di molibdeno in questa soluzione è di 10 mg L^{-1}
  II^a^ diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione della I^a^ diluizione.
  Portare a volume con H_2O.
  La concentrazione di molibdeno in questa soluzione è di 0,1 mg · L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 40 mL della soluzione standard diluita (5 mg L^{-1}) di molibdeno. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di molibdeno è, rispettivamente, di 0, 0,5, 1 e 2 mg L^{-1}.
- **Soluzione standard di lavoro per le misure in GFAAS.**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 1000 mL 0, 10, 20 e 50 mL di soluzione standard diluita (0,1 mg L^{-1}) di molibdeno Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di molibdeno è, rispettivamente, di 0, 0,001, 0,002 e 0,005 mg L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- crogioli di porcellana;
- forno a muffola;
- piastra riscaldante;
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione in fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire in crogiolo di porcellana 2 g del campione di terra fine. Miscelare con 8 g di sodio carbonato anidro (Na_2CO_3) e tenere il crogiolo in forno a muffola a 500°C per 10 minuti. Portare gradualmente la temperatura a 950°-1050°C fino a fusione completa (circa 30 minuti). Estrarre il corgiolo, farlo ruotare in modo che la massa fusa si disponga sulle pareti e, dopo raffreddamento, immergerlo in un bicchiere contenente H_2O fredda. Coprire il crogiolo con vetro da orologio e lasciare a riposo per 16 ore per ottenere, senza triturazione, la disgregazione della massa fusa. Aggiungere 5 mL di H_2O e riscaldare per 1 ora. Filtrare. Acidificare con 2 mL di HCl la soluzione contenente il sodio molibdato e portare a secco. Riprendere il residuo con 20 mL di HCl e scaldare a bagnomaria per 15 minuti. Per separare la silice, passare per filtro di carta Whatman® n° 42 la sospensione in matraccio da 50 mL. Portare a volume con H_2O.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotomentro in assorbimento atomico utilizzando fiamma protossido/acetilene (FAAS), o ad atomizzazione elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare lampada specifica, selezionando la lunghezza d'onda:

Molibdeno 313 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni dei campioni.

Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto totale di molibdeno viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto del molibdeno nel suolo espresso in mg kg^{-1} di terreno secco all' aria
A = concentrazione del molibdeno nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del molibdeno nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

7. Note

Il contenuto totale di molibdeno nei suoli italiani varia da 0,1 a 5 mg kg^{-1}.

La misura del contenuto di molibdeno può essere eseguita allo spettrofotometro in assorbimento atomico utilizzando fiamma aria/acetilene, previa aggiunta di sodio solfato (0,1 %) alle soluzioni di lavoro ed a quelle in esame. L'aggiunta di sodio solfato consente di eliminare le interferenze dovute alla formazione in fiamma di ossidi di Ca, Sr e Fe.

Per quanto riguarda l'attendibilità della misura, va tenuto presente che l'utilizzazione delle tecniche spettrofotometriche richiede apparecchiature dotate di sistemi di correzione del background (arco al deuterio, Zeeman, Smith-Hieftje etc.). È inoltre consigliabile adottare la procedura delle aggiunte successive.
La misura del contenuto di molibdeno può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), utilizzando indifferentemente le stesse modalità operative proposte per le tecniche FAAS e GFAAS. L'adozione dell' ICP/AES è preferibile perché vengono controllate e soppresse direttamente le interferenze. In particolare, l'adozione dell' ICP/AES richiede la correzione del background per punti, come indicato dagli appositi manuali in dotazione.

8 Bibliografia

Sims J. L. 1996. Molybdenum and cobalt. *In*: Methods of Soil Analysis: Chemical Methods (D. L. Sparks, Ed.). SSSA Book Series n.5, SSSA and ASA Inc., Madison, Wi., USA.

XII - INDICI DI DISPONIBILITÀ PER LE PIANTE DI METALLI PESANTI

Metodo XII.1

INDICE DI DISPONIBILITÀ DI CADMIO, NICHEL, PIOMBO, RAME E ZINCO IN SUOLI NON ACIDI

1. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli da suoli non acidi con una soluzione di acido dietilentriamminopentacetico/calcio cloruro/trietanolammina a pH 7,3. La procedura riportata è quella proposta da Lindsay e Norwell (1969). La misura viene eseguita per via spettrofotometrica in assorbimento atomico ad atomizzazione in fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2. Reagenti

- **Soluzione diluita (1:1 v/v) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela in bicchiere graduato da 1000 mL, contenente circa 450 mL di H_2O, 500 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA)/calcio cloruro biidrato/ trietanolammina**
  Trasferire in bicchiere da 1000 mL, contenente 900 mL di H_2O, 14,92 g di trietanolammina $N(CH_2OHCH_2)_3$, 1,97 g di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA) $[(HOOCCH_2)_2(NCH_2CH_2)_2NCH_2COOH]$ e 1,46 g di calcio cloruro ($CaCl_2$ $2H_2O$). Agitare fino a completa solubilizzazione dei reagenti e portare il valore di pH a 7,3 con la soluzione diluita (1:1 v/v) di HCl. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cadmio (Cd)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di nichel (Ni)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di piombo (Pb)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di rame (Cu)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di zinco (Zn),**
- **Sali modificatori di matrice: $NH_4H_2PO_4$, $Mg(NO_3)_2$**
- **Soluzioni standard diluite di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) indicate nella Tabella 1 (II colonna). Portare a volume con H_2O. La concentrazione del metallo nella rispettiva soluzione è riportata nella III colonna della Tabella 1.
- **Soluzioni standard diluite di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb) rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in GFAAS**
  Le soluzioni standard diluite per le misure da effettuare mediante in GFAAS si preparano in tre fasi successive di diluizione.
  I^a diluizione: per ciascun metallo, prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote di soluzione standard a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) indicate nella II colonna della Tabella 2. Portare a volume con H_2O.

II^a diluizione: per ciascun metallo, prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote delle soluzioni della I^a diluizione, riportate nella III colonna della Tabella 2. Portare a volume con H_2O.
III^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in un matraccio tarato da 500 mL. 50 mL di ogni soluzione Portare a volume con H_2O. La concentrazione di ogni metallo nella soluzione è riportata nella IV colonna della Tabella 2.

Tabella 1 - Aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) da prelevare e trasferire in matraccio tarato da 500 mL e concentrazione del metallo nella rispettiva soluzione

Elemento	Aliquota da prelevare (mL)	Concentrazione ottenuta (mg · L^{-1})
Cadmio	12,5	25
Nichel	25	50
Piombo	50	100
Rame	25	50
Zinco	12,5	25

Tabella 2 - Aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) da prelevare per la preparazione delle soluzioni standard diluite e concentrazione di ogni metallo nella soluzione finale per le misure in GFAAS

Elemento	I^a diluizione: Aliquota da prelevare (mL)	II^a diluizione: Aliquota da prelevare (mL)	Concentrazione raggiunta (mg · L^{-1})
Cadmio	10	5	0,02
Nichel	25	20	0,20
Piombo	25	20	0,20
Rame	25	20	0,20
Zinco	10	10	0,04

- **Soluzioni standard di lavoro di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20 e 40 mL di soluzione standard diluita di ogni metallo e portare a volume con H_2O. In ciascuna delle soluzioni, la concentrazione di ogni metallo è riportata nella Tabella 3.

Tabella 3 – Concentrazione di ogni metallo nelle rispettive soluzioni standard di lavoro

Elemento	0 mL	10 mL	20 mL	40 mL
	Concentrazione raggiunta mg · L^{-1}			
Cadmio	0	0,5	1,0	2,0
Nichel	0	1,0	2,0	4,0
Piombo	0	2,0	4,0	8,0
Rame	0	1,0	2,0	4,0
Zinco	0	0,5	1,0	2,0

- **Soluzione standard di lavoro di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in GFAAS**

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL di soluzione standard diluita di ogni metallo. Aggiungere le quantità necessaria degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 4. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle soluzioni, la concentrazione di ogni elemento è riportata nella Tabella 5.

Tabella 4 - Quantità degli specifici sali modificatori di matrice da aggiungere alle soluzioni standard di lavoro di ogni metallo e alle soluzioni in esame per le misure in GFAAS

Soluzioni standard di lavoro	Modificatori di matrice
Cadmio	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg)
Nichel	$Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)
Piombo	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg)
Rame	------
Zinco	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg) oppure $Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)

Tabella 5. – Concentrazione di ogni metallo nelle rispettive soluzioni standard di lavoro per le misure in GFAAS

Elemento	0 mL	10 mL	20 mL	30 mL
	Concentrazione raggiunta $mg \cdot L^{-1}$			
Cadmio	0	0,002	0,004	0.,006
Nichel	0	0,020	0,040	0,060
Piombo	0	0,020	0,040	0,060
Rame	0	0,020	0,040	0,060
Zinco	0	0,004	0,008	0,012

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione in fiamma (FAAS) ed elettrotermica (GFAAS);
- centrifuga.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire 50 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungerc 100 mL della soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA)/calcio clururo biidrato/trietanolammina. Agitare per 2 ore a 60 cicli· minuto^{-1} Centrifugare a 5000 giri minuto^{-1} per 5 minuti. Trasferire la soluzione limpida in matraccio tarato da 100 mL. Lavare più volte il residuo con H_2O, centrifugando e trasferendo il surnatante nello stesso matraccio tarato da 100 mL. Portare a volume con H_2O.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

Per le misure in GFAAS, aggiungere alle soluzioni le quantità degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 5.

4.2. Preparazione delle curve di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico utilizzando fiamma aria-acetilene (FAAS), o ad atomizzazione elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare le lampade specifiche e selezionare le seguenti lunghezze d'onda:

Cadmio	228,8 nm
Nichel	232,0 nm
Piombo	217,0 nm
Rame	324,8 nm
Zinco	231,9 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun metallo viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B)\ D\ V}{M}$$

dove

C = contenuto del metallo nel suolo, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del metallo nella prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

7. Interpretazione dei risultati.

I risultati delle indagini analitiche condotte sui suoli coltivati non acidi di 10 regioni italiane (Tabella 6) consentono di fornire indicazioni sugli intervalli di disponibilità dei metalli estraibili con il metodo proposto (Barbafieri et al., 1996).

Tabella 6 – Valori di disponibilità di alcuni metalli pesanti accertati in suoli non acidi

Elemento	Intervallo di concentrazione (mg · kg^{-1})
Cadmio	0,2 - 1,5*
Nichel	1,0 – 15
Piombo	0,5 - 5*
Rame	6,0 - 13**
Zinco	2,0 - 9**

* In suoli limitrofi a vie di comunicazione si possono accertare valori di Cd e Pb più elevati, rispettivamente, di 2 e di 20 mg kg^{-1}.
** In suoli utilizzati per la viticoltura si possono riscontrare valori di Cu e Zn più elevati (fino a 30 mg kg^{-1}).

8. Note

L'efficienza dell'estrazione dei metalli è strettamente correlata alle modalità operative adottate. In particolare, è necessario un accurato controllo del pH del suolo e della soluzione estraente.
Per quanto riguarda l'attendibilità della misura, va tenuto presente che l'utilizzazione delle tecniche spettrofotometriche richiede apparecchiature dotate di sistemi di correzione del background (arco al deuterio, Zeeman, Smith- Hieftje, etc.).
La misura del contenuto dei metalli può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), utilizzando indifferentemente le stesse modalità operative proposte per le tecniche spettroscopiche FAAS e GFAAS. L'adozione dell' ICP/AES è preferibile perché vengono controllate e soppresse direttamente le interferenze che si potrebbero verificare per sovrapposizione delle bande spettrali in emissione dei metalli presenti contemporaneamente nella soluzione.

9. Bibliografia

Barbafieri M., Lubrano L., Petruzzelli G. 1996. Characterization of heavy metal pollution in soil. Ann. Chim. 86: 635-652.

Lindsay W. L., Norwell W. A. 1969. Development of a DTPA micronutrient soil test. Agron. Abstr. 69: 87.

Metodo XII.2

INDICE DI DISPONIBILITÀ DI CADMIO, NICHEL, PIOMBO, RAME, E ZINCO IN SUOLI ACIDI

1. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli da suoli acidi con soluzione di acido etilendiamminotetracetico (EDTA)/ammonio acetato a pH 4,65. La procedura riportata è stata proposta da Lakanen e Ervio (1971). La misura viene eseguita per spettrofotometria in assorbimento atomico in atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2. Reagenti

- **Soluzione diluita (1:10 v/v) di ammonio idrossido**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 100 mL di soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30 % (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione diluita (1:10 v/v) di acido acetico**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 100 mL di acido acetico (CH_3COOH) [96 % (ρ = 1,058)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di acido etilendiamminotetracetico (EDTA)/ammonio idrossido/acido acetico**
  Trasferire in bicchiere da 1000 mL, contenente 500 mL di H_2O, 38,5 g di ammonio acetato, aggiungere 25 mL di acido acetico al 96% e 5,845 g di EDTA. Agitare fino a completa solubilizzazione dei reagenti e portare il valore di pH a 4,65 con aggiunta di soluzione diluita di ammonio idrossido o di acido acetico. Travasare la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di cadmio (Cd)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di nichel (Ni)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di piombo (Pb)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di rame (Cu)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di zinco (Zn)**
- **Sali modificatori di matrice: $NH_4H_2PO_4$, $Mg(NO_3)_2$**
- **Soluzioni standard diluite di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) indicate nella Tabella 1 (II colonna). Portare a volume con H_2O. La concentrazione del metallo nella rispettiva soluzione è riportata nella III colonna della Tabella 1.

Tabella 1 - Aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) da prelevare e trasferire in matraccio tarato da 500 mL e concentrazione del metallo nella rispettiva soluzione

Elemento	Aliquota da prelevare (mL)	Concentrazione ottenuta (mg · L^{-1})
Cadmio	12,5	25
Nichel	25	50
Piombo	50	100
Rame	25	50
Zinco	12,5	25

- **Soluzioni standard diluite di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in GFAAS**
  Le soluzioni standard diluite per le misure da effettuare in GFAAS si preparano in tre fasi successive di diluizione.
  I^a^ diluizione: per ciascun metallo, prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote di soluzione standard a titolo garantito (1000 mg $\cdot$ L^{-1}) indicate nella II colonna della Tabella 2. Portare a volume con H_2O.
  II^a^ diluizione: per ciascun metallo, prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL le aliquote delle soluzioni della I^a^ diluizione riportate nella III colonna della Tabella 2. Portare a volume con H_2O.
  III^a^ diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in un matraccio tarato da 500 mL. 50 mL di ogni soluzione Portare a volume con H_2O. La concentrazione di ogni metallo nella soluzione è riportata nella IV colonna della Tabella 2.

Tabella 2 - Aliquote di ciascuna soluzione standard a titolo garantito (1000 mg $\cdot$ L^{-1}) da prelevare per la preparazione delle soluzioni standard diluite e concentrazione di ogni metallo nella soluzione finale per le misure in GFAAS

Elemento	I^a^ diluizione: Aliquota da prelevare (mL)	II^a^ diluizione: Aliquota da prelevare (mL)	Concentrazione raggiunta (mg $\cdot$ L^{-1})
Cadmio	10	5	0,02
Nichel	25	20	0,20
Piombo	25	20	0,20
Rame	25	20	0,20
Zinco	10	10	0,04

- **Soluzione standard di lavoro di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20 e 40 mL di soluzione standard diluita di ogni elemento e portare a volume con H_2O. In ciascuna delle soluzioni, la concentrazione di ogni metallo è riportata nella Tabella 3.

Tabella 3 - Concentrazione di ogni metallo nelle rispettive soluzioni standard di lavoro

Elemento	0 mL	10 mL	20 mL	40 mL
	Concentrazione raggiunta mg $\cdot$ L^{-1}			
Cadmio	0	0,5	1,0	2,0
Nichel	0	1,0	2,0	4,0
Piombo	0	2,0	4,0	8,0
Rame	0	1,0	2,0	4,0
Zinco	0	0,5	1,0	2,0

- **Soluzione standard di lavoro di cadmio (Cd), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn) per le misure in GFAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL di soluzione standard diluita di ogni metallo. Aggiungere la quantità necessaria degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 4. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle soluzioni, la concentrazione di ogni metallo è riportata nella Tabella 5.

Tabella 4 - Quantità degli specifici sali modificatori di matrice da aggiungere alle soluzioni standard di lavoro di ogni metallo e alle soluzioni in esame per le misure in GFAAS

Soluzione standard di lavoro	Modificatori di matrice
Cadmio	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg)
Nichel	$Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)
Piombo	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg)
Rame	------
Zinco	$NH_4H_2PO_4$ (0,2 mg) oppure $Mg(NO_3)_2$ (0,05 mg)

Tabella 5 – Concentrazione di ogni metallo nelle rispettive soluzioni standard di lavoro per le misure in GFAAS

Elemento	0 mL	10 mL	20 mL	30 mL
	Concentrazione raggiunta $mg \cdot L^{-1}$			
Cadmio	0	0,002	0,004	0.,006
Nichel	0	0,020	0,040	0,060
Piombo	0	0,020	0,040	0,060
Rame	0	0,020	0,040	0,060
Zinco	0	0,004	0,008	0,012

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato da sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS);
- centrifuga.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire 20 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 100 mL di soluzione estraente (acido etilendiamminotetracetico (EDTA)/ammonio idrossido/acido acetico. Agitare per 30 minuti a 120 cicli al minuto. Centrifugare a 5000 giri minuto^{-1} per 5 minuti. Trasferire la soluzione limpida in matraccio tarato da 100 mL. Lavare più volte il residuo con H_2O, centrifugando e trasferendo il surnatante nello stesso matraccio da 100 mL. Portare a volume con H_2O.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

Per le misure in GFAAS, aggiungere alle soluzioni le quantità degli specifici sali modificatori di matrice riportate nella Tabella 5.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico utilizzando fiamma aria-acetilene (FAAS), o atomizzazione elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare le lampade specifiche e selezionare le seguenti lunghezze d'onda:

Cadmio	228,8 nm
Nichel	232,0 nm
Piombo	217,0 nm
Rame	324,8 nm
Zinco	231,9 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun metallo viene espresso in mg $\cdot$ kg^{-1}, con una cifra decimale..
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto del metallo nel suolo, espresso in mg $\cdot$ kg^{-1}
A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
B = concentrazione del metallo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg $\cdot$ L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume finale espresso in millilitri
M = massa del campione, espresso in grammi.

7. Note

L'efficienza di estrazione dei metalli è strettamente correlata alle modalità operative adottate.
La misura del contenuto dei metalli può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), tenendo presenti le modalità suggerite nel paragrafo 8 del Metodo XII.1.

8. Bibliografia

Lakanen E., Erviö R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. Acta Agr. Fehn. 123: 223-232.

Metodo XII.3
INDICE DI DISPONIBILITÀ DI COBALTO

1. Principio

Il metodo prevede l'estrazione del cobalto con soluzione diluita di acido acetico. Il contenuto del metallo può essere determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2. Reagenti

- **Soluzione diluita (2,5%) di acido acetico**
  Aggiungere con cautela in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 26 mL di acido acetico (CH_3COOH) [96% (ρ = 1,058)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 87 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Perossido di idrogeno (H_2O_2) [30% m/m in acqua (ρ = 1,122)]**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di cobalto (Co)**
- **Modificatore di matrice: Magnesio nitrato [$Mg(NO_3)_2$]**
- **Soluzione standard diluita di cobalto (Co) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 25 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cobalto.
  Portare a volume con H_2O. La concentrazione del metallo in questa la soluzione è di 50 mg L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di cobalto (Co) per le misure in GFAAS**
  Le soluzioni standard diluite per le misure da effettuare in GFAAS si preparano in due fasi successive di diluizione.
  I^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 25 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cobalto. Portare a volume con H_2O. La concentrazione del metallo in questa soluzione è 50 mg L^{-1}
  II^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 2 mL dalla soluzione della I^a diluizione. Portare a volume con H_2O. La concentrazione del metallo in questa soluzione è di 0,2 mg L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di cobalto (Co) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20 e 40 mL di soluzione standard diluita (50 mg L^{-1}) di cobalto. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni, la concentrazione del metallo è di 0, 1, 2 e 4 mg · L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro di cobalto (Co) per le misure in GFAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 30 mL di soluzione standard diluita (0,2 mg · L^{-1}) di cobalto. Aggiungere ad ogni matraccio 0,05 mg di $Mg(NO_3)_2$. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni, la concentrazione del metallo è di 0, 0,020, 0,040, 0,060 mg L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:

- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- centrifuga;
- piastra elettrica riscaldante;
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS) ed elettrotermica (GFAAS).

4. Procedura

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire10 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 500 mL. Aggiungere 200 mL di soluzione diluita (2,5%) di acido acetico. Tenere in agitazione per 8 ore a 100 cicli minuto^{-1}. Trasferire in tubo da centrifuga e centrifugare a 5000 giri · minuto^{-1} per 10 minuti. Trasferire la soluzione limpida in bicchiere da 500 mL. Lavare più volte il residuo con soluzione diluita di acido acetico, centrifugando e trasferendo il surnatante nello stesso bicchiere da 500 mL. Portare a secco su piastra elettrica. Riprendere con 5 mL di perossido di idrogeno e portare a secco. Riprendere il residuo con 10 mL di soluzione (1 mole · L^{-1}) di HCl. Riscaldare per 15 minuti su piastra elettrica. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 20 mL. Per le misure in GFAAS, aggiungere 0,05 mg di $Mg(NO_3)_2$. Portare e volume con H_2O.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico utilizzando atomizzazione a fiamma aria-acetilene (FAAS), o elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.

Impiegare lampada specifica, selenzionando la lunghezza d'onda:

Cobalto 240,7 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per la soluzione del campione.

Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di cobalto viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C= contenuto del metallo nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}

A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}

B = concentrazione del metallo nella prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)

V = volume finale, espresso in millilitri

M = massa del campione, espressa in grammi.

7. Interpretazione dei risultati

In base ai dati riportati in letteratura, è ragionevole ritenere che la quantità di cobalto disponibile in terreni non acidi vari da 0,9 a 5 mg kg^{-1} di terreno secco all'aria.

8. Note

L'efficienza di estrazione del cobalto dipende in grande misura dal tempo di estrazione; è consigliabile pertanto rispettare rigorosamente le 8 ore. Il metodo non è applicabile a terreni subacidi né a quelli con elevati contenuti di ferro e manganese poiché interferiscono sull'efficienza di estrazione del cobalto.
La misura del contenuto dei metalli può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), tenendo presenti le modalità suggerite nel paragrafo 8 del Metodo XII.1.

Metodo XII.4
INDICE DI DISPONIBILITÀ DI MOLIBDENO

1. Principio

Il metodo si basa sulla procedura proposta da Boon e Soltanpour (1983) e prevede la estrazione del molibdeno in soluzione di ammonio bicarbonato/acido dietilentriammi nopentacetico (NH_4HCO_3/DTPA). La misura viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico in atomizzazione in fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2. Reagenti

- **Acido nitrico (HNO_3) [65% ($\rho = 1{,}400$)]**
- **Soluzione diluita (1:1 v/v) di ammonio idrossido**
  Trasferire in matraccio tarato da 200 mL 100 mL di soluzione di ammonio idrossido NH_4OH [30% ($\rho = 0{,}892$)].
- **Soluzione diluita (200 mL · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Trasferire con cautela in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 200 mL di acido cloridrico (HCl) [37% ($\rho = 1{,}186$). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare avolume con H_2O.
- **Ammonio bicarbonato (NH_4HCO_3)**
- **Soluzione di ammonio bicarbonato-acido dietilentriamminopentacetico-ammonio idrossido**
  Trasferire in bicchiere da 1000 mL, contenente 800 mL di H_2O, 1,97 g di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA). Per favorire la solubilizzazione ed evitare effervescenza addizionare 2 mL della soluzione (1:1 v/v) di ammonio idrossido (NH_4OH) ed agitare per 15 minuti. Aggiungere 79,06 g di ammonio bicarbonato (NH_4HCO_3) e mescolare fino a completa dissoluzione. Portare il pH a 7,6 con aggiunta di quantità opportune delle soluzioni diluite di HCl e di NH_4OH. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O. La soluzione è stabile per qualche giorno se conservata in luogo fresco.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di molibdeno (Mo)**
- **Soluzione standard diluita di molibdeno (Mo) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg L^{-1}) di molibdeno (Mo).
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del molibdeno è di 5 mg L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di molibdeno (Mo) per le misure in GFAAS**
  La soluzione standard diluita per le misure da effettuare in GFAAS si prepara in due successive fasi di diluizione.
  I^a^ diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito di molibdeno (Mo).
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del molibdeno è di 10 mg L^{-1}.
  II^a^ diluizione: Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL dalla soluzione della prima diluizione. Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del molibdeno è di 0,100 mg L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci da 100 mL 0, 10, 20 e 40 mL di soluzione standard diluita (5 mg L^{-1}) di molibdeno. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di molibdeno è, rispettivamente, di 0, 0,5, 1 e 2 mg · L^{-1}.

- **Soluzione standard di lavoro per le misure in GFAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci da 1000 mL 0, 10, 20 e 50 mL di soluzione standard diluita (0,100 mg L^{-1}) di molibdeno. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di molibdeno è, rispettivamente, di 0, 0,001, 0,002 e 0,005 mg · L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$;
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS) ed elettrotermica (GFAAS);

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire 10 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 20 mL di soluzione di bicarbonato d'ammonio (NH_4HCO_3) - acido dietilentriammino-pentacetico (DTPA) - idrossido d' ammonio (NH_4OH). Agitare per 15 minuti a circa 100 cicli minuto^{-1} Centrifugare a 5000 giri · minuto^{-1} per 5 minuti. In presenza di materiale in sospensione, filtrare per carta Whatman® n° 42. Prelevare con pipetta di precisione e trasferire 2,5 mL dell' estratto in matraccio tarato da 50 mL, contenente 0,25 mL di acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ = 1,400)].
Mescolare e portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotomentro in assorbimento atomico utilizzando fiamma azoto protossido/acetilene (FAAS) o ad atomizzazione elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare la lampada specifica, selezionando la lunghezza d'onda:

Molibdeno 313 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di molibdeno viene espresso in mg · kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto del molibdeno nel suolo, espresso in $mg \cdot kg^{-1}$
A = concentrazione del molibdeno nella soluzione del campione, espressa in $mg\ L^{-1}$
B = concentrazione del molibdeno nella soluzione della prova in bianco, espressa in $mg\ L^{-1}$
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V= volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

7. Interpretazione dei risultati

Il molibdeno è presente nel suolo e nella pianta, in micro quantità significativamente dipendenti dalla tipo di suolo e dalle riserve presenti nel seme. In generale, è ragionevole ritenere che la quantità di molibdeno potenzialmente disponibile nei suoli non acidi possa essere compresa nell'intervallo tra 0,01 e 0,5 $mg\ kg^{-1}$.

8. Note

Il metodo è applicabile solo per suoli caratterizzati da pH maggiore di 6.
La misura del contenuto del metallo può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), tenendo presenti le modalità suggerite nel paragrafo 8 del Metodo XII.1.

9. Bibliografia

Boon D.Y., Soltanpour P.N. 1983. The ammonium bicarbonate-DTPA soil test for determination of plant available Pb, Cd and Mo in mine tailings and contaminated soils. Agronomy. Abstracts. 29. ASA, Madison, Wi. USA.

Metodo XII.5

DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE "LABILE" DI CROMO (III)

1. Principio

Il metodo si basa su quello proposto da Bartlett e James (1996) e prevede l'estrazione del cromo (III) in soluzione di potassio idrogeno citrato. La misura viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2. Reagenti

- **Soluzione di potassio idrogeno citrato**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente 800 mL di H_2O, 268,30 g di potassio idrogeno citrato ($K_2HC_6H_5O_7$). Agitare fino a completa solubilizzazione del reagente. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) cromo (III)**
- **Modificatore di matrice: Magnesio nitrato [$Mg(NO_3)_2$]**
- **Soluzione standard diluita di cromo (Cr) per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 5 mL di soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cromo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione di cromo è di 5 mg · L^{-1}.
- **Soluzione standard diluita di cromo (Cr) per le misure in GFAAS**
  La soluzione standard diluita per le misure in GFAAS si prepara in due successive fasi di diluizione.
  I^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito di cromo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del cromo è di 10 mg · L^{-1}
  II^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL dalla soluzione della prima diluizione.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del cromo è di 0,1 mg · L^{-1}.
- **Soluzioni standard di lavoro per le misure in FAAS**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 100 mL 0, 10, 20 e 50 mL della soluzione standard diluita (5 mg L^{-1}) di cromo. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del cromo è, rispettivamente, di 0, 0,5, 1 e 2,5 mg · L^{-1}
- **Soluzione standard di lavoro per le misure in GFAAS.**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 1000 mL 0, 10, 20 e 50 mL della soluzione standard diluita (0,100 mg · L^{-1}) di cromo. Aggiungere ad ogni matraccio 0,05 mg di $Mg(NO_3)_2$. Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del cromo è, rispettivamente, di 0, 0,001, 0,002 e 0,005 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico corredato da sistema di atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire 1g del campione di terra fine in matraccio conico Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 50 ml di soluzione di potassio idrogeno citrato ($K_2HC_6H_5O_7$), mantenendo in agitazione per 18 ore a 100 cicli minuto^{-1} Centrifugare a 5000 giri minuto^{-1} per 10 minuti. Trasferire la soluzione limpida in matraccio tarato da 100 mL. Lavare due-tre volte il residuo con soluzione di potassio idrogeno citrato, centrifugando e trasferendo il surnatante nello stesso matraccio tarato da 100 mL. Per le misure in GFAAS, aggiungere 0,05 mg di $Mg(NO_3)_2$. Portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotomentro in assorbimento utilizzando fiamma protossido/acetilene (FAAS), o ad atomizzazione elettrotermica (GFAAS). Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione delle soluzioni standard di lavoro. Impiegare la lampada specifica e selezionare la lunghezza d'onda:

Cromo 313 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di cromo (III) viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto del cromo (III) nel suolo, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione del cromo (III) nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del cromo (III) nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume finale, espresso in millilitri
M = massa del campione, espressa in grammi.

7. Interpretazione dei risultati

Il metodo consente di valutare la quantità di cromo (III) che, a seguito di reazioni di complessazione, può essere mobilizzata e resa potenzialmente disponibile da parte delle sostanze organiche di basso peso molecolare. A seconda delle capacità riducenti di questi composti organici, della presenza di ossigeno e di manganese, il cromo (III) che viene complessato può essere ossidato a cromo (VI). Pertanto, secondo Bartlett (1997) la quantità di cromo solubilizzabile con questa procedura può essere considerata anche una buona stima della quantità potenzialmente ossidabile a cromo (VI) nel suolo, in condizioni ottimali di aerazione, in presenza di ossidi di manganese ed elevata solubilità degli agenti complessanti.
La misura del contenuto dei metalli può essere effettuata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES), tenendo presenti le modalità suggerite nel paragrafo 8. del Metodo XII.1.

8. Bibliografia

Bartlett R. J., James B. R. 1996. Chromium. *In*: Methods of Soil Analysis. Part 3 – Chemical Methods, pp. 683-701 (D.L Sparks, Ed.). SSSA Book Series n. 5, SSSA, Madison, WI, USA.

Bartlett R. J. 1997. Chromium redox mechanisms in soils: should we worry about Cr (VI)? *In*: Chromium environmental issues, pp. 1-20 (S. Canali, F. Tittarelli, P. Sequi, Ed.). Franco Angeli, Milano.

Metodo XII.6
"POTERE OSSIDANTE" DEL SUOLO PER IL CROMO

1. Principio

Il metodo si basa sulla reazione specifica tra Cr (VI) e difenilcarbazide che porta alla formazione del complesso Cr (III)-difenilcarbazone di colore rosso magenta. La misura quantitativa del Cr viene effettuata per via spettrofotometrica.

2. Reagenti

- **Etanolo al 95% (C_2H_5OH)**
- **Acido fosforico (H_3PO_4) 85% (ρ = 1,695)**
- **Soluzione di difenilcarbazide**
  Trasferire in matraccio tarato da 100 mL, contenente 80 mL di etanolo al 95%, 0,2 g di difenilcarbazide ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$). Dopo solubilizzazione del reagente, portare a volume con etanolo *(soluzione 1)*.
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 500 ml, contenente circa 300 mL di H_2O, 150 mL di acido fosforico (H_3PO_4) 85%. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O (*soluzione 2*).
  Aggiungere a 400 mL dalla *soluzione 2*, in bottiglia di vetro scuro, 100 mL della *soluzione 1*.
  Conservare a 4°C. La soluzione è stabile per 3 giorni.
- **Soluzione di cloruro di cromo (III) $CrCl_3$ 0,001 M**
  Pesare 158 mg di $CrCl_3$ e trasferirli in matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con acqua.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di cromo (Cr)**
- **Soluzione standard diluita di cromo (Cr)**
  Si prepara in due successive fasi di diluizione.
  I^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito di cromo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del cromo è di 10 mg · L^{-1}.
  II^a diluizione: prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 50 mL dalla soluzione della prima diluizione.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del cromo è di 0,5 mg · L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli · minuto $^{-1}$;
- tubi Sovirel da 12 mL;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL 0, 2, 5, 10, 20, 30 mL della soluzione standard diluita (0,5 mg · L^{-1}) di cromo. Aggiungere a ciascun matraccio 5 mL di soluzione di difenilcarbazide, portare a volume con H_2O e lasciare a riposo. In ciascuna

delle cinque soluzioni la concentrazione di Cr (VI) è, rispettivamente, di 0, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 mg · L^{-1}
Per la soluzione di riferimento (bianco) prelevare 5 mL di soluzione di difenilcarbazide e portare a volume di 50 mL con H_2O e lasciare a riposo.
Dopo 20 minuti procedere alla lettura spettrofotometrica alla lunghezza d'onda λ di 540 nm utilizzando cuvette al quarzo, se possibile, o monouso in policarbonato.

4.2. Determinazione del "potere ossidante" per via colorimetrica

Pesare 2 g di suolo seccato all'aria e setacciato a 2 mm e trasferirli in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 25 mL di $CrCl_3$ e mantenere in agitazione per 2 ore a 100 cicli minuto^{-1}. Filtrare per carta Whatman ® n°42. Prelevare con buretta di precisione e trasferire in tubo Sovirel da 12 mL 8 mL della soluzione limpida. Aggiungere 1 mL della soluzione di difenilcarbazide.
Preparare una prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo l'aggiunta di 25 mL di $CrCl_3$ 0,001 M e sostituendoli con un eguale volume di acqua.
Mescolare e lasciare a riposo. Dopo 20 minuti procedere alla lettura spettrofotometrica alla lunghezza d'onda λ di 540 nm utilizzando cuvette al quarzo, se possibile, o monouso in policarbonato.

5. Espressione dei risultati

Il cromo (VI) ricavato viene espresso in μmoli, mediante l'espressione

$$\mu\text{moli di Cr (VI)} = \frac{A \cdot F \;\; 25}{52 \cdot 8 \;\; S}$$

dove
A = assorbanza della soluzione
F = fattore analitico ottenuto dalla curva di taratura
25 = ml di $CrCl_3$ 0,001 M aggiunti
52 = la massa di 1 μmole di Cr
8 = mL di soluzione impiegata
S =spessore in cm della cuvetta.

Per S uguale a 1 cm, l'espressione può essere semplificata in

$$\mu\text{moli di Cr (VI)} = A \cdot F \cdot 0{,}06$$

6. Note

Secondo il D.Lgs. 99/92 del Ministero dell'Ambiente, un suolo viene considerato a rischio quando dalla determinazione si ottengono valori di Cr (VI) superiori a 1 μmole.

7. Bibliografia

Barlett R. J., James B. R. 1996. Chromium. *In*: Methods of Soil Analysis. Part 3 – Chemical Methods, pp. 683-701 (D.L Sparks, Ed.) SSSA Book Series n.5. SSSA and ASA Inc., Madison, Wi., USA.

Ciavatta C., Montecchio D., Sequi P. 1992. Applicazione di un test rapido per la determinazione del potere ossidante del terreno nei confronti del cromo. Acqua Aria, 9, 875-878.

XIII - COMPLESSO DI SCAMBIO

Metodo XIII.1

DETERMINAZIONE DELLA CAPACITÀ DI SCAMBIO CATIONICO CON AMMONIO ACETATO

1. Principio

Lo scambio tra i cationi presenti sulle superfici degli scambiatori del suolo e lo ione ammonio della soluzione scambiante di ammonio acetato viene effettuato prima per agitazione e successivamente per lisciviazione. L'eccesso della soluzione di ammonio acetato viene eliminato con ripetuti lavaggi con etanolo. Successivamente, si procede alla determinazione dell'ammonio adsorbito per distillazione secondo Kjeldahl, operando direttamente sul campione o su un'aliquota della soluzione ottenuta lisciviando il NH_4^+-suolo con una soluzione di sodio cloruro.

2. Reagenti

- **Sodio cloruro (NaCl, 99,5 %)**
- **Etanolo al 95% (C_2H_5OH)**
- **2-ottanolo**
- **Soluzione (100 mL · L^{-1}) di acido acetico**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 100 mL di acido acetico (CH_3COOH) [99,9% (ρ = 1,050)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (100 mL · L^{-1}) di ammonio idrossido (30 %)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 100 mL di soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30% (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di sodio idrossido (NaOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 g di sodio idrossido (NaOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2 moli · L^{-1}) acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 166 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di ammonio acetato a pH 7**
  Sciogliere in circa 900 mL di H_2O, in bicchiere da 1000 mL, 77,08 g di ammonio acetato (CH_3COONH_4). Per aggiunta delle quantità necessarie delle soluzioni (100 mL · L^{-1}) di ammonio idrossido o di acido acetico, portare il pH della soluzione a 7,0. Trasferire quantitativamente in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Reattivo di Nessler**
  Se non è disponibile la soluzione unica del commercio, sciogliere in H_2O in un matraccio tarato da 100 mL, 13 g di mercurio ioduro, 16 g di potassio ioduro e portare a volume con H_2O. Mescolare quindi la soluzione con un eguale volume della soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido di NaOH.
- **Soluzione (100 g · L^{-1}) di sodio cloruro acidificata**
  Sciogliere in circa 750 mL di H_2O calda, in matraccio tarato da 1000 mL, 100 g di sodio cloruro (NaCl) (99,5 %), aggiungere 25 mL della soluzione (2 moli · L^{-1}) acido cloridrico (HCl). Dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.

- **Soluzione (0,5 cmoli · L^{-1}) di acido solforico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL di soluzione (0,5 moli L^{-1}) a titolo noto pronta all'uso del commercio di acido solforico (H_2SO_4). Portare a volume con H_2O.
- **Indicatore per titolazione acido:base**
  Sciogliere in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 99 mg di verde di bromocresolo ($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) e 66 mg di rosso metile ($C_{15}H_{15}N_3O_2$). Portare a volume con etanolo.
- **Soluzione (20 g · L^{-1}) di acido borico**
  Trasferire 20 g di acido borico (H_3BO_3) in bicchiere da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O. Portare all'ebollizione ed agitare per facilitare la solubilizzazione dell'acido borico. Dopo raffreddamento trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere 10 mL dell'indicatore per titolazione acido:base e portare a volume con H_2O.
- **Pomice granulare, lavata e calcinata**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- apparecchio per distillazione secondo Kjeldahl (Metodo XIV.3, Figura 1);
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante 120÷140 cicli minuto^{-1}

4. Procedimento

4.1. Saturazione

Trasferire 25 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL.
Aggiungere 50 mL della soluzione (1 moli L^{-1}) di ammonio acetato a pH 7. Tenere in agitazione per 1 ora e lasciare a riposo per una notte. Trasferire il contenuto della matraccio conico in un imbuto di Büchner coperto con filtro di carta (Wathman® n° 42) inumidito. Filtrare applicando, se necessario, una debole aspirazione. Lavare il residuo con 200 mL della soluzione (1 moli L^{-1}) di ammonio acetato, aggiungendone in successione piccole aliquote in modo che la lisciviazione richieda almeno un'ora. Lavare più volte il campione saturato con NH_4^+ con volumi definiti (10 mL) di etanolo al 95% fino a reazione negativa con il reattivo di Nessler.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Distillazione diretta dello ione ammonio adsorbito

Trasferire il campione di suolo NH_4^+-saturato (compreso il filtro) nel pallone A dell'apparecchio per distillazione secondo Kjeldahl. Aggiungere 10 g di sodio cloruro (NaCl), 250 mL di H_2O, 2÷3 pezzetti di pomice, 5 gocce di 2 ottanolo e poche gocce della soluzione etanolica di fenolftaleina.
Collegare il pallone A all'apparecchio di distillazione.
Prelevare con buretta di precisione e trasferire nella matraccio conico di Erlenmeyer E 10 mL della soluzione (20 g · L^{-1}) di acido borico ed aggiungere 10 mL di H_2O.
Immergere l'allunga D del refrigerante C nella soluzione borica.
Aprendo il rubinetto, trasferire dall'imbuto B nel pallone A 40 mL della soluzione (1mole L^{-1}) di sodio idrossido. Lavare l'imbuto B con H_2O.
La sospensione deve assumere colorazione rosa.
Dopo aver chiuso il rubinetto, riempire per metà l'imbuto B con H_2O.
Distillare l'ammoniaca facendo bollire la sospensione, contenuta nel pallone A, moderatamente all'inizio e, poi, più vivacemente verso il termine dell'operazione.
La distillazione completa richiede da 30 a 45 minuti.
Accertarsi, utilizzando una cartina al tornasole, che tutta l'ammoniaca sia stata distillata.
Staccare l'allunga D dal refrigerante e lavarla con H_2O.
Titolare il distillato, contenuto nel matraccio conico di Erlenmeyer E, con la soluzione (0.005 moli L^{-1}) di acido solforico.

4.3. Distillazione indiretta dello ione ammonio adsorbito

In alternativa alla distillazione diretta, lavare il campione di suolo saturato con NH_4^+ (paragrafo 4.1) con volumi definiti della soluzione (100 g L^{-1}) di sodio cloruro acidificata lasciandole defluire completamente ogni volta e raccogliendole in matraccio tarato da 250 mL. Complessivamente usare 240 mL della soluzione. Portare a volume con H_2O. Prelevare e trasferire nel pallone A dell'apparecchio per distillazione secondo Kjeldahl 200 mL della soluzione. Proseguire come riportato nel paragrafo 4.2.

5. Espressione dei risultati

La capacità di scambio cationico (CSC) viene espressa in centimoli per kg di suolo ($cmol_c \cdot kg^{-1}$) o in millequivalenti per 100 g di suolo (meq 100 g^{-1}), con una cifra decimale. I due valori risultano numericamente uguali.

Se si è operato con la distillazione diretta dello ione ammonio adsorbito, per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$CSC = \frac{(V_A - V_B) \cdot M}{\mathit{M}}$$

dove

CSC = capacità di scambio cationico, espressa in $cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$

V_A = volume della soluzione di acido solforico utilizzato per la titolazione del distillato del campione, espresso in millilitri

V_B = volume della soluzione di acido solforico utilizzato per la titolazione del distillato della prova in bianco, espresso in millilitri

M = concentrazione della soluzione di acido solforico, espressa in cmol L^{-1}

M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

Se si è operato con la distillazione indiretta dello ione ammonio adsorbito, per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$CSC = \frac{(V_A - V_B)\ M}{\mathit{M}} \cdot \frac{250}{200}$$

dove

CSC = capacità di scambio cationico, espressa in $cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$

V_A = volume della soluzione di acido solforico utilizzato per la titolazione del distillato della soluzione del campione, espresso in millilitri

250 mL/200 mL = rapporto volumetrico

M = concentrazione della soluzione di acido solforico, espressa in cmol $\cdot L^{-1}$

M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

6. Note

Nel certificato d'analisi specificare il metodo utilizzato.

Per controllare l'efficacia del lavaggio può essere utilizzato, invece del reattivo di Nessler, un conduttimetro. In questo caso, lavare con aliquote di etanolo fino a quando la conduttività non risulti inferiore a 0,050 dS m^{-1}

Metodo XIII.2

DETERMINAZIONE DELLA CAPACITÀ DI SCAMBIO CATIONICO CON BARIO CLORURO E TRIETANOLAMMINA

1. Principio

Il campione di suolo viene monosaturato con bario per ripetuti trattamenti con soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2. Successivamente, al campione Ba-saturato viene aggiunta più volte una quantità definita di una soluzione a titolo noto di magnesio solfato. La reazione porta alla formazione di bario solfato insolubile e, quindi, allo scambio completo Ba/Mg. L'eccesso di magnesio in soluzione viene determinato per titolazione complessometrica. Calcolata la quantità di magnesio adsorbito, che corrisponde alla quantità di bario scambiato, si accerta il valore della capacità di scambio cationico.

2. Reagenti

- **Soluzione di ammonio idrossido [30% (ρ = 0,892)].**
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 83 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2**
  Trasferire in bicchiere da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 100 g di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$) e 22,5 mL di trietanolammina [$N(CH_2OHCH_2)_3$] [98% (ρ = 1,124)]. Agitare fino a completa solubilizzazione del sale e portare il valore di pH a 8,2 per aggiunta della soluzione (1 moli L^{-1}) di acido cloridrico. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 cmoli · L^{-1}) di magnesio solfato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 12,324 g di magnesio solfato ($MgSO_4$ 7 H_2O). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 cmoli · L^{-1}) di sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 9,305 g di sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione tampone a pH 10**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 54 g di ammonio cloruro. Aggiungere 350 mL di soluzione di ammonio idrossido [(30%) (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
- **Indicatore**
  Omogeneizzare, in mortaio di porcellana, 20 g di sodio cloruro e 0,2 g di nero eriocromo T ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$).

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri · $minuto^{-1}$ o agitatore oscillante 120÷140 cicli $minuto^{-1}$;
- centrifuga;
- tubi da centrifuga da 50 mL con tappo a vite.

4. Procedimento

Trasferire in tubo da centrifuga da 50 mL con tappo a pressione 2 g del campione di terra fine. Rilevare la massa del tubo + il campione (A). Nel caso di suoli molto argillosi utilizzare 1 g del campione di terra fine.
Aggiungere 30 mL della soluzione di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2 H_2O$) tamponata pH 8,2. Chiudere il tubo. Tenere in agitazione per 1 ora.
Centrifugare a 3000 giri minuto^{-1} e decantare la soluzione limpida in un matraccio tarato da 100 mL. Ripetere il trattamento altre due volte decantando le soluzioni limpide nello stesso matraccio da 100 mL. Portare a volume con la soluzione di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2 H_2O$) tamponata pH 8,2. Utilizzare questa soluzione (I) per la determinazione dell'acidità totale.
Lavare il campione con 30 mL di H_2O, centrifugare, e, dopo avere scartato il surnatante, rilevare nuovamente la massa del tubo + il campione (B).
Prelevare con buretta di precisione e trasferire nel tubo da centrifuga 30 mL della soluzione (5 cmoli L^{-1}) di magnesio solfato. Chiudere il tubo e agitare a mano accuratamente fino a dispersione completa del campione. Tenere in agitazione per 2 ore e, quindi, centrifugare.
Prelevare e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL 10 mL della soluzione limpida, aggiungere 100 mL di H_2O, 10 mL della soluzione tampone di ammonio cloruro ed una punta di spatola di indicatore.
Preparare la soluzione della prova in bianco trasferendo in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL 100 mL di H_2O, 10 mL della soluzione (5 cmoli L^{-1}) di magnesio solfato, 10 mL della soluzione tampone di ammonio cloruro e una punta di spatola dell'indicatore.
Titolare la soluzione della prova in bianco e quella del campione con la soluzione (2,5 cmoli · L^{-1}) di EDTA fino a colorazione azzurra.

5. Espressione dei risultati

La capacità di scambio cationico (CSC) viene espressa in centimoli per kg di suolo ($cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$) o in millequivalenti per 100 g di suolo (meq 100 g^{-1}), con una cifra decimale. I due valori risultano numericamente uguali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$CSC = \frac{(V_B - V_T)\ 0{,}25\ (30 + B - A)}{M}$$

che deriva da

$$CSC = \frac{(V_B - V_A)\ M\ 1000}{M\ 1000}\ \frac{30}{10}\ \frac{(30 + B - A)}{30}$$

dove

CSC = capacità di scambio cationico, espressa in $cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$
V_A = volume della soluzione di EDTA utilizzato per la titolazione della soluzione del campione, espresso in millilitri
V_B = volume della soluzione di EDTA utilizzato per la titolazione della soluzione della prova in bianco, espresso in millilitri
A = massa del tubo da centrifuga + il campione, espressa in grammi
B = massa del tubo da centrifuga + il campione dopo saturazione con soluzione di bario cloruro e lavaggio con H_2O
30 mL/10 mL = rapporto volumetrico
M = concentrazione della soluzione di EDTA, espressa in cmol · L^{-1}
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

6. Note

Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

Per i suoli ricchi in gesso e per quelli ad elevato contenuto di calcare o di magnesio, bisogna far precedere allo scambio ripetuti trattamenti con una soluzione (1 moli L^{-1}) di ammonio acetato a pH = 7.

Il metodo non è utilizzabile per suoli caratterizzati da elevato contenuto di allofane per il possibile adsorbimento preferenziale di ioni solfato e, a mezzo di questi, di ioni magnesio. Per questo tipo di suoli il valore della capacità di scambio cationico risulta molto inferiore a quello accertato con l'impiego di soluzione di ammonio acetato.

Per la sola determinazione delle basi di scambio non è necessario rilevare le masse del tubo da centrifuga + il campione. Il procedimento è concluso dopo l'ultimo trattamento con soluzione di bario cloruro.

Metodo XIII.3
DETERMINAZIONE DELL'ACIDITÀ

1. Principio

L'acidità totale è determinata titolando con acido cloridrico un'aliquota della soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2 utilizzata per l'accertamento del valore della capacità di scambio cationico.
L'acidità di scambio è determinata titolando con sodio idrossido un'aliquota dell'estratto del suolo in soluzione di potassio cloruro.
Il contenuto di alluminio di scambio è determinato aggiungendo sodio fluoruro alla soluzione titolata con NaOH e rititolando con HCl.
Il metodo è applicabile ai suoli con pH in KCl inferiore a 6.5

2. Reagenti

- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 83 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 cmoli · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 50 mL della soluzione 1 mole · L^{-1} di acido cloridrico (HCl). Portare a volume con H_2O.
- **Indicatore per titolazione acido:base**
  Sciogliere in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 99 mg di verde di bromo-cresolo ($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) e 66 mg di rosso di metile ($C_{15}H_{15}N_3O_2$).
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 74,6 g di potassio cloruro (KCl). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 cmoli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere, in matraccio tarato da 1000 mL, 2 g di sodio idrossido (NaOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di sodio fluoruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 45 g di sodio fluoruro (NaF). Portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in un contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione etanolica di fenolftaleina**
  Sciogliere in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 0,1 g di fenolftaleina ($C_{20}H_{14}O_4$). Portare a volume con etanolo.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuti^{-1} o agitatore oscillante 120÷140 cicli · minuto^{-1};
- centrifuga.

4. Procedimento

4.1. Acidità totale

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL 40 mL dell'estratto in soluzione di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$) tamponata pH 8,2 [soluzione (I), paragrafo 3.4]. Aggiungere 100 mL di H_2O e qualche goccia dell'indicatore per titolazione acido:base.

Preparare la soluzione della prova in bianco trasferendo in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL, 40 mL della soluzione di bario cloruro ($BaCl_2$ 2 H_2O) tampo-nata a pH 8,2, 100 mL di H_2O e qualche goccia dell'indicatore misto.
Titolare la soluzione del campione e quella della prova in bianco con la soluzione (5 cmoli · L^{-1}) di HCl fino a colorazione rosa.

4.2. Acidità di scambio

Trasferire in tubo da centrifuga da 50 mL con tappo a vite 5 g del campione di terra fine. Aggiungere 20 mL della soluzione (1 moli · L^{-1}) di potassio cloruro (KCl). Chiudere il tubo. Tenere in agitazione per 30 minuti. Centrifugare a 3000 giri minuto^{-1} e trasferire la soluzione limpida in matraccio conico di Erlenmeyer da 200 mL. Aggiungere al campione altri 20 mL della soluzione (1 moli L^{-1}) di KCl. Chiudere il tubo e tenere in agitazione ancora per 30 minuti. Centrifugare e trasferire la soluzione limpida nello stesso matraccio conico di Erlenmeyer da 200 mL. Ripetere l'operazione una terza volta. Per i suoli argillosi si consiglia di eseguire 4÷5 estrazioni.
Aggiungere agli estratti in KCl qualche goccia della soluzione etanolica di fenolftaleina e titolare con soluzione (5 cmoli L^{-1}) di NaOH in presenza di fenolftaleina fino a colo-razione rosa. Il precipitato di alluminio idrossido che si forma durante la titolazione può assorbire l'indicatore. E' opportuno, pertanto, perfezionare il viraggio aggiungendo altro indicatore verso la fine della titolazione.

4.3. Alluminio di scambio

Aggiungere alla soluzione titolata (paragrafo XIII.4.4.2) 10 mL di soluzione (1 mole L^{-1}) di sodio fluoruro e titolare con soluzione (5 cmoli · L^{-1}) di HCl fino a scomparsa della colorazione rosa.

5. Espressione dei risultati

L'acidità totale (AT) e di scambio (AS), l'alluminio (AlS) e l'idrogeno di scambio (HS) vengono espressi in centimoli per kg di suolo ($cmol_{(+)}$· kg^{-1}) o in millequivalenti per 100 g di suolo (meq 100 g^{-1}), con una cifra decimale. I due valori risultano numericamente uguali.
Per il calcolo vengono utilizzate le espressioni

Acidità totale

$$AT = \frac{(V_B - V_A)\ 12{,}5}{M}$$

che deriva da

$$AT = \frac{(V_B - V_A) \cdot M \cdot 1000}{M \cdot 1000} \quad \frac{100}{40}$$

dove

AT = acidità totale, espressa in cmoli $_{(+)}$ k g^{-1}
V_B = volume della soluzione di HCl utilizzato per la titolazione della soluzione della prova in bianco, espresso in millilitri
V_A = volume della soluzione di HCl utilizzato per la titolazione della soluzione del campione, espresso in millilitri
M = concentrazione della soluzione di HCl, espressa in cmol L^{-1}
100 mL/40 mL = rapporto volumetrico
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

Acidità di scambio

$$AS = \frac{V_A \cdot M}{\mathit{M}}$$

dove

AS = acidità di scambio, espressa in cmoli $_{(+)} \cdot$ k g^{-1}
V_A = volume della soluzione di NaOH utilizzato per la titolazione della soluzione del campione, espresso in millilitri
M = concentrazione della soluzione di NaOH, espressa in cmol $\cdot$ L^{-1}
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

Alluminio di scambio

$$AlS = \frac{V_A \cdot M}{\mathit{M}}$$

dove

AlS = contenuto di alluminio di scambio, espresso in cmoli $_{(+)} \cdot$ k g^{-1}
V_A = volume della soluzione di HCl utilizzato per la titolazione della soluzione del campione, espresso in millilitri
M = concentrazione della soluzione di HCl, espressa in cmol L^{-1}
M = massa del campione utilizzata, espressa in grammi.

Idrogeno di scambio

L'idrogeno di scambio (HS), espresso cmoli $_{(+)} \cdot$ k g^{-1} di suolo, è pari alla differenza tra l'acidità di scambio e l'alluminio di scambio

$$HS = AS - AlS$$

Metodo XIII.4

DETERMINAZIONE DELLE BASI DI SCAMBIO (CALCIO, MAGNESIO, POTASSIO E SODIO) CON AMMONIO ACETATO

1. Principio

Il contenuto degli ioni calcio, magnesio, potassio e sodio, rimossi dai siti di scambio con soluzione di ammonio acetato a pH 7, viene determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS). Il metodo è applicabile ai suoli caratterizzati da valore di pH (H_2O) inferiore a 7

2. Reagenti

- **Soluzione (100 mL · L^{-1}) di acido acetico**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 100 mL di acido acetico (CH_3COOH) [99,9% (ρ = 1,050)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (100 mL · L^{-1}) di ammonio idrossido (30 %)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 100 mL di soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30% (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di ammonio acetato a pH 7**
  Sciogliere in circa 900 mL di H_2O, in bicchiere da 1000 mL, 77,08 g di ammonio acetato (CH_3COONH_4). Per aggiunta delle quantità necessarie delle soluzioni (100 mL · L^{-1}) di ammonio idrossido o di acido acetico, portare il pH della soluzione a 7,0 Trasferire quantitativamente in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]**
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 800 mL di H_2O, 80 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio (Ca)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di magnesio (Mg)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di sodio (Na)**
- **Soluzione standard diluita (100 mg · L^{-1}) di magnesio (Mg)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di magnesio.
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL, 58,6 g di lantanio ossido (Li_2O_3). Umettare con H_2O e aggiungere lentamente 100 ml di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)].
  Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (12,5 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 250 mL della soluzione (50 g L^{-1}) di lantanio. Aggiungere 15 mL della soluzione (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard di lavoro di calcio e magnesio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard diluita (100 mg L^{-1}) di magnesio. Portare a volume con H_2O. In questa soluzione la concentrazione del calcio e quella del magnesio sono pari, rispettivamente, a 50 e a 5 mg L^{-1}.

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione (50 e 5 mg L^{-1}) di calcio e magnesio.
Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del calcio è, rispettivamente, di 0, 5, 10 e 20 mg L^{-1}; quella del magnesio è, rispettivamente di 0, 0,5, 1 e 2 mg · L^{-1}.

- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 12,7 g di cesio cloruro (CsCl). Aggiungere 27 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)].
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1,25 g · L^{-1}) di cesio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 125 mL della soluzione (10 g L^{-1}) di cesio. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard di lavoro di sodio e potassio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di sodio. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato da 500 mL 10 mL della soluzione standard diluita (1000 mg · L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del sodio e quella del potassio sono pari, rispettivamente, a 10 e a 20 mg · L^{-1}
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati di materiale plastico da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione (10 e 20 mg · L^{-1}) di sodio e potassio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 5 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del sodio è, rispettivamente, di 0, 1, 2 e 4 mg L^{-1}; quella del potassio è, rispettivamente di 0, 2, 4, 8 mg L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli ·minuto^{-1};
- spettrofotometro in assorbimento atomico (FAAS).

4. Procedimento

Trasferire 2,5 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 50 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di ammonio acetato a pH 7. Tenere in agitazione per 1 ora. Passare per filtro di carta (Whatman® n° 42) raccogliendo il filtrato in contenitore di materiale plastico munito di tappo.

4.1. Determinazione del contenuto di calcio e magnesio di scambio

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL del filtrato. Portare a volume con la soluzione (12,5 g L^{-1}) di lantanio. Se la diluizione (1+9) non risulta sufficiente diluire ancora la soluzione assicurandosi che il contenuto di lantanio nella soluzione resti sempre pari a 10 g L^{-1}
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

4.2. Determinazione del contenuto di potassio e sodio di scambio

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 50 mL 10 mL del filtrato. Portare a volume con la soluzione (1,25 g · L^{-1}) di cesio. Se la diluizione (1+4) non risulta sufficiente diluire ancora la soluzione assicurandosi che il contenuto di cesio nella soluzione resti sempre pari a 1 g L^{-1}

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

4.3. Preparazione delle curve di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma ossidante laminare aria-acetilene.

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.

Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Calcio	422,7 nm
Magnesio	285,2 nm
Potassio	766,5 nm
Sodio	589,0 nm

Rilevare i valori di assorbanza delle soluzioni standard di lavoro e predisporre per ciascun metallo curva di taratura.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun catione di scambio viene espresso in centimoli per kg di suolo ($cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$) o in millequivalenti per 100 g di suolo (meq · 100 g^{-1}), con una cifra decimale. I due valori risultano numericamente uguali.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \quad 10}{M \cdot E}$$

dove

C = contenuto di ciascun catione di scambio, espresso in cmoli $_{(+)} \cdot$ k g^{-1}

A = concentrazione del catione nella saluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}

B = concentrazione del catione nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}

D = fattore di diluizione (quello più comune è 10 per Ca e Mg e 5 per K e Na)

M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi.

E = massa equivalente del catione. E_{Ca} = 20,04; E_{Mg} = 12,16; E_K = 39,10; E_{Na} = 22,99.

6. Calcolo del grado di saturazione in basi

Per il calcolo del grado di saturazione in basi (GSB) viene utilizzata l'espressione:

$$GSB = \Sigma B / CSC \bullet 100$$

dove

GSB = grado di saturazione in basi

ΣB = somma del contenuto di calcio, magnesio, potassio e sodio di scambio, espresso in $cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$

CSC = capacità di scambio cationico (CSC) determinata con il metodo XIII.1 ed espressa in $cmol_c$ kg^{-1}.

Metodo XIII.5

DETERMINAZIONE DELLE BASI DI SCAMBIO (CALCIO, MAGNESIO, POTASSIO E SODIO) CON BARIO CLORURO E TRIETANOLAMMINA

1. Principio

Il contenuto degli ioni calcio, magnesio, potassio e sodio, rimossi dai siti di scambio con soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2, viene determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS). Il metodo può essere utilizzato per tutti i suoli.

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]**
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 83 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2**
  Trasferire in bicchiere da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 100 g di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2 H_2O$) e 22,5 mL di trietanolammina [$N(CH_2OHCH_2)_3$] [98% (ρ = 1,124)]. Agitare fino a completa solubilizzazione del sale e portare il valore di pH a 8,2 per aggiunta della soluzione (1 moli L^{-1}) di acido cloridrico. Trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio (Ca)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di magnesio (Mg)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di potassio (K)**
- **Soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di sodio (Na) p**
- **Soluzione standard diluita (100 mg · L^{-1}) di magnesio (Mg)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di magnesio.
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL, 58,6 g di lantanio ossido (Li_2O_3). Umettare con H_2O e aggiungere lentamente 100 ml di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)].
  Dopo solubilizzazione del lantanio ossido, mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (12,5 g · L^{-1}) di lantanio**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 250 mL della soluzione (50 g L^{-1}) di lantanio. Aggiungere 15 mL della soluzione (1 mole L^{-1}) di acido cloridrico. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard di lavoro di calcio e magnesio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di calcio. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato da 100 mL 5 mL della soluzione standard diluita (100 mg L^{-1}) di magnesio. Portare a volume con H_2O. In questa soluzione la concentrazione del calcio e quella del magnesio sono pari, rispettivamente, a 50 e a 5 mg L^{-1}.
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione (50 e 5 mg L^{-1}) di calcio e magnesio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 10 mL della soluzione (50 g · L^{-1}) di lantanio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del calcio è, rispettivamente, di 0, 5, 10 e 20 mg · L^{-1}; quella del magnesio è, rispettivamente di 0, 0,5, 1 e 2 mg · L^{-1}.

- **Soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 12,7 g di cesio cloruro (CsCl). Aggiungere 27 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)].
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1,25 g · L^{-1}) di cesio**
  Trasferire, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 125 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio. Mescolare e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard di lavoro di sodio e potassio**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 5 mL della soluzione standard del commercio a titolo garantito (1000 mg · L^{-1}) di sodio. Prelevare con buretta di precisione e trasferire nello stesso matraccio tarato da 500 mL 10 mL della soluzione standard diluita (1000 mg L^{-1}) di potassio.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del sodio e quella del potassio sono pari, rispettivamente, a 10 e a 20 mg L^{-1}.
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati di materiale plastico da 50 mL 0, 5, 10 e 20 mL della soluzione (10 e 20 mg · L^{-1}) di sodio e potassio.
  Aggiungere a ciascun matraccio 5 mL della soluzione (10 g · L^{-1}) di cesio.
  Portare a volume con H_2O.
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione del sodio è, rispettivamente, di 0, 1, 2 e 4 mg · L^{-1}; quella del potassio è, rispettivamente di 0, 2, 4, 8 mg · L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli ·minuto^{-1};
- Spettrofotometro in assorbimento atomico (FAAS).

4. Procedimento

Trasferire 2,5 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL. Aggiungere 50 mL della soluzione di bario cloruro ($BaCl_2$ · 2 H_2O) tamponata pH 8,2. Tenere in agitazione per 1 ora. Passare per filtro di carta (Whatman® n° 42) raccogliendo il filtrato in contenitore di materiale plastico munito di tappo.

4.1. Determinazione del contenuto di calcio e magnesio di scambio

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL 10 mL del filtrato. Portare a volume con la soluzione (12,5 g · L^{-1}) di lantanio. Se la diluizione (1+9) non risulta sufficiente diluire ancora la soluzione assicurandosi che il contenuto di lantanio nella soluzione resti sempre pari a 10 g · L^{-1}

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

4.2. Determinazione del contenuto di potassio e sodio di scambio

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 50 mL 10 mL del filtrato. Portare a volume con la soluzione (1,25 g · L^{-1}) di cesio. Se la diluizione (1+4) non risulta sufficiente diluire ancora la soluzione assicurandosi che il contenuto di cesio nella soluzione resti sempre pari a 1 g · L^{-1}

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

4.3. Preparazione delle curve di taratura

Preparare la curva di taratura per ciascun metallo allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma ossidante laminare aria-acetilene.

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.

Impiegare lampada specifica per ciascun elemento, selezionando le seguenti lunghezze d'onda:

Calcio	422,7 nm
Magnesio	285,2 nm
Potassio	766,5 nm
Sodio	589,0 nm

Rilevare i valori di assorbanza delle soluzioni standard di lavoro e predisporre per ciascun metallo curva di taratura.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di ciascun catione di scambio viene espresso in centimoli per kg di suolo ($cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$) o in millequivalenti per 100 g di suolo (meq 100 g^{-1}), con una cifra decimale. I due valori risultano numericamente uguali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C = \frac{(A\text{-}B) \cdot D \cdot 10}{M \cdot E}$$

dove

C = contenuto di ciascun catione di scambio, espresso in cmoli $_{(+)}$ k g^{-1}
A = concentrazione del catione nella saluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione del catione nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
D = fattore di diluizione (quello più comune è 10 per Ca e Mg e 5 per K e Na)
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi.
E = massa equivalente del catione. E_{Ca} = 20,04; E_{Mg} = 12,16; E_K = 39,10; E_{Na} = 22,99.

6. Calcolo del grado di saturazione in basi

Per il calcolo del grado di saturazione in basi (GSB) viene utilizzata l'espressione:

$$GSB = \Sigma B / CSC \cdot 100$$

dove

GSB = grado di saturazione in basi
ΣB = somma del contenuto di calcio, magnesio, potassio e sodio di scambio, espresso in $cmol_{(+)} \cdot kg^{-1}$
CSC = capacità di scambio cationico (CSC) determinata con il metodo XIII.2 ed espressa in $cmol_c \cdot kg^{-1}$.

XIV - AZOTO

Metodo XIV.1

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE CON ANALIZZATORE ELEMENTARE

Il principio, i reagenti, l'apparecchiatura, il procedimento analitico e l'espressione dei risultati sono riportati nel Metodo VII.1

Metodo XIV.2
MINERALIZZAZIONE KJELDAHL ALL'IDROGENO PEROSSIDO

1. Principio

Il metodo si basa sull'ossidazione del campione in acido solforico concentrato (metodologia Kjeldahl). Per rendere completa la trasformazione dell'azoto organico in azoto minerale, si aggiunge come ulteriore ossidante perossido di idrogeno.

2. Reagenti

- **Acido solforico (H_2SO_4) [96 % (ρ = 1.835)]**
- **Perossido di idrogeno (H_2O_2) [30 % m/m (ρ = 1,122)]**

3. Apparecchiatura

- Pallone Kjeldahl di capacità conveniente a fondo piatto in vetro Pyrex.
- Imbuto di vetro a gambo lungo.
- Palline di vetro antispruzzo.

4. Procedimento

Trasferire in pallone Kjeldahl da 300 mL 2,5 g del campione di terra fine. Aggiungere 11 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96 % (ρ = 1.835)] e alcune palline di vetro antispruzzo. Successivamente, con cautela, 4 mL di perossido di idrogeno (H_2O_2) [30 % m/m (ρ = 1,122)].

Sistemare un imbuto di vetro all'imboccatura del pallone, riscaldare su fiamma Bunsen e tenere all'ebollizione per 30 minuti.

Raffreddare ed aggiungere, lentamente, altri 4 mL di H_2O_2. Riscaldare e tenere ancora all'ebollizione per 30 minuti.

Dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente la sospensione in matraccio tarato da 250 mL. Portare a volume con H_2O. Omogeneizzare e lasciare decantare le particelle solide presenti.

Il contenuto di azoto totale nella soluzione supernatante limpida potrà essere determinato per distillazione secondo Kjeldhal, per spettrofotometria manuale o colorimetria a flusso.

Metodo XIV.3

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE PER DISTILLAZIONE SECONDO KJELDAHL

1. Principio

L'azoto ammoniacale viene distillato in ambiente alcalino e assorbito in soluzione a titolo noto di acido solforico. L'eccesso di acido solforico viene titolato con soluzione a titolo noto di sodio idrossido.

2. Reagenti

- **Etanolo (C_2H_5OH)**
- **Soluzione (300 g · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 300 g di sodio idrossido (NaOH). Dopo solubilizzazione del reagente, raffreddare a temperatura ambiente e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,02 moli · L^{-1}) di sodio idrossido o di potassio idrossido**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 20 mL di soluzione titolata (1 mole · L^{-1}) di sodio idrossido (NaOH) o di potassio idrossido (KOH).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL di soluzione titolata (1 mole · L^{-1}) di acido solforico (H_2SO_4).
  Portare a volume con H_2O.
- **Indicatore per titolazione acido:base**
  Sciogliere in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 99 mg di verde di bromocresolo ($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) e 66 mg di rosso di metile ($C_{15}H_{15}N_3O_2$).
- **Pomice granulare, lavata e calcinata.**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- apparecchio per distillazione secondo Kjeldahl (Figura XIV.3.1).

4. Procedimento

4.1. Distillazione

Prelevare, nel pallone A, 200 mL del surnatante limpido (Metodo XIV.2).
Aggiungere 2÷3 granuli di pomice.
Collegare il pallone A all'apparecchio di distillazione.
Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmayer da 500 mL (E) 50 mL della soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di acido solforico.
Immergere l'allunga D del refrigerante C nella soluzione solforica (la punta dell'allunga non deve toccare il fondo).
Aprendo il rubinetto, far fluire dall'imbuto B nel pallone A 30 mL della soluzione (300 g · L^{-1}) di sodio idrossido. Lavare l'imbuto B con H_2O.
Dopo aver chiuso il rubinetto, riempire per metà l'imbuto B con H_2O.
Distillare l'ammoniaca facendo bollire la soluzione, contenuta nel pallone A, moderatamente all'inizio e, poi, più vivacemente verso il termine dell'operazione.
La distillazione completa richiede da 30 a 45 minuti.
Accertarsi, utilizzando una cartina al tornasole, che tutta l'ammoniaca sia stata distillata.

Staccare dal refrigerante l'allunga D e lavarla con H_2O.

4.2. Titolazione

Titolare l'eccesso di acido solforico, presente nel matraccio conico di Erlenmayer E, con la soluzione (0,02 moli L^{-1}) di sodio idrossido (o di potassio idrossido), utilizzando l'indicatore per titolazione acido:base (verde di bromocresolo e rosso metile).

5 Espressione dei risultati

Il contenuto in azoto totale si esprime in g · kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo utilizzare l'espressione

$$C = \frac{[(B \cdot K - B_1 \cdot K_1)] \cdot 0{,}28 \cdot D}{M}$$

dove

C = contenuto di azoto totale nel suolo, espresso in g · kg^{-1}
B = volume della soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di acido solforico, espresso in millilitri (50 mL)
K = fattore di correzione della soluzione (0,01 moli · L^{-1}) di acido solforico
B_1= volume della soluzione (0,02 moli L^{-1}) di sodio (o potassio) idrossido utilizzati nella titolazione, espresso in millilitri
K_1 = fattore di correzione della soluzione (0,02 moli · L^{-1}) di sodio (o potassio) idrossido
0,28 = equivalente volumetrico 1000
D = fattore di diluizione (250 mL/200 mL = 1.25)
M = massa del campione utilizzato per l'analisi, espressa in grammi.

6. Note

Nel rapporto di analisi, è necessario specificare il metodo utilizzato.
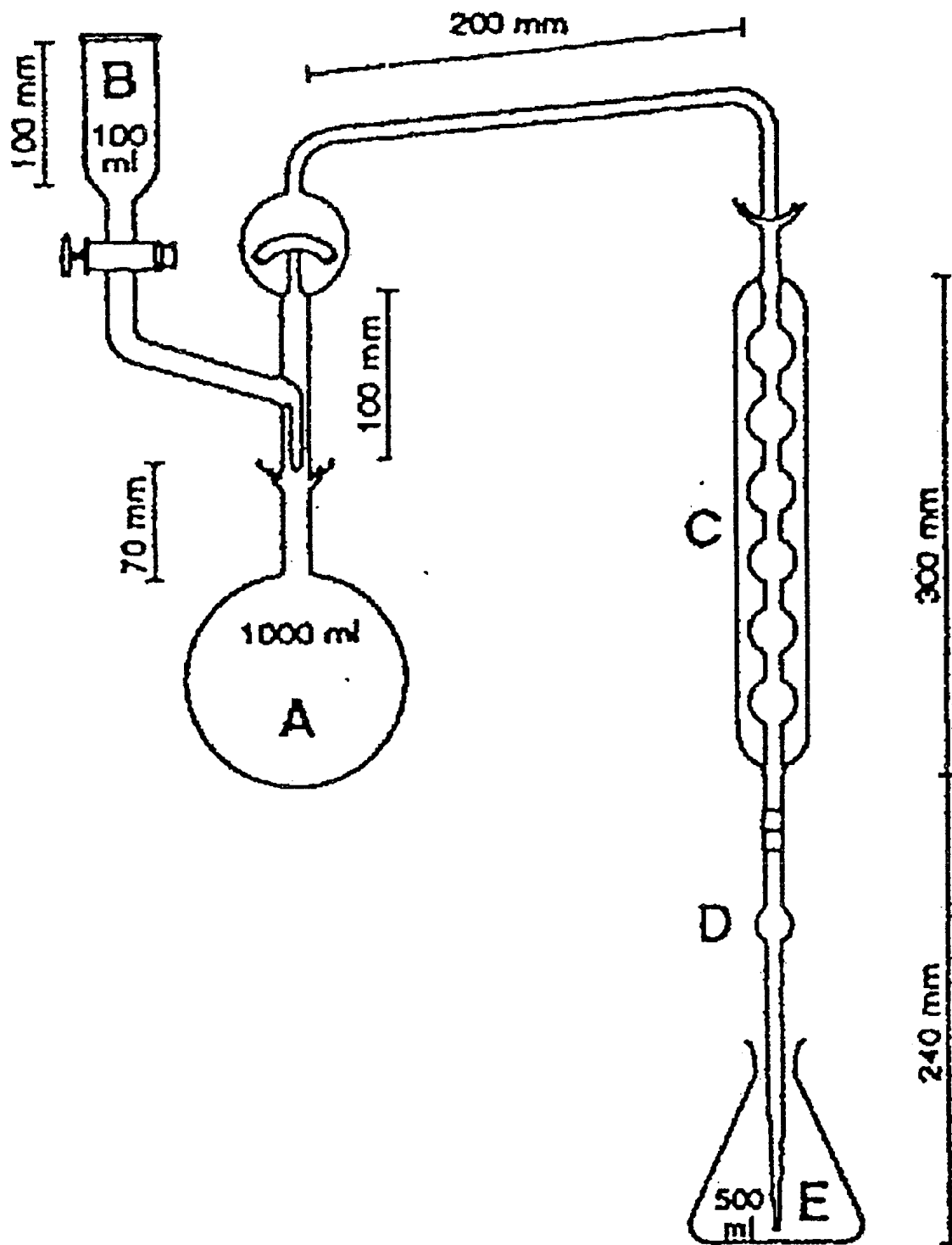
Figura 1 - Apparecchio di Kjeldahl

Metodo XIV.4

ESTRAZIONE DELL'AZOTO MINERALE CON SOLUZIONE DI POTASSIO CLORURO

1. Principio

Le diverse forme di azoto minerale presenti nel suolo vengono estratte a 20°±1°C con soluzione di KCl. In queste condizioni, il potassio rimuove lo ione ammonio legato agli scambiatori del suolo, mentre la frazione azotata comprendente nitrati e nitriti viene portata in soluzione per l'effetto dipolare dell'acqua.

Il contenuto di azoto ammoniacale viene determinato per distillazione diretta.

Le forme azotate nitrica e nitrosa vengono ridotte con l'impiego di lega Devarda e l'ammoniaca formatasi viene determinata per distillazione.

Il contenuto delle diverse forme azotate, ammoniacale, nitrica e nitrosa, può essere determinato anche per spettrofotometria manuale o colorimetria a flusso, con l'utilizzazione di elettrodi specifici e per cromatografia ionica.

2. Reagenti

- **Soluzione (2 moli · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 800 mL di H_2O, 149 g di potassio cloruro (KCl).
  Portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:

- contenitori in materiale plastico da 500 mL, che non assorbano e non rilascino ioni ammonio o ioni nitrito;
- agitatore rotante a 40 giri minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1}

4. Procedimento

4.1. Preparazione del campione

Il campione di suolo deve essere trasferito in laboratorio in contenitore frigorifero. Se il campione viene analizzato entro tre giorni dal campionamento, può essere conservato a 4°C. In caso contrario, per evitare possibili perdite in azoto minerale, è necessario tenerlo in congelatore a - 20°C. Quando il contenuto in azoto minerale viene determinato in campioni di suolo conservati in congelatore, la temperatura e la durata del processo di scongelamento devono essere opportunamente controllate. I campioni devono essere scongelati a temperatura ambiente, se sono trattati e sottoposti al procedimento analitico entro 4 ore dalla rimozione dal congelatore.

E' possibile scongelare i campioni anche a 4°C. In tal caso, il tempo di scongelamento non deve superare le 48 ore.

E' importante la omogeneizzazione del campione di suolo, che può avvenire manualmente o meccanicamente.

4.2. Estrazione

Trasferire 20 g di campione di suolo, pretrattato come sopra descritto, in un contenitore di materiale plastico da 500 mL. Aggiungere 200 mL della soluzione (2 moli · L^{-1}) di potassio cloruro precondizionata alla temperatura di 20°C. Tenere in agitazione per 1 ora a 20°C. Centrifugare circa 60 ml della sospensione per 10 minuti a circa 3000 giri minuto^{-1} Trasferire il surnatante limpido in matraccio conico di Erlenmeyer. Il contenuto di ioni nitrato, nitrito ed

Metodo XIV.5

ESTRAZIONE DELL'AZOTO SOLUBILE IN SOLUZIONE DI CALCIO CLORURO

1. Principio

Le diverse frazioni di azoto solubile vengono estratte dal suolo con una soluzione (0.01 moli · L^{-1}) di $CaCl_2$. Il contenuto dei composti inorganici azotati, quali gli ioni ammonio e nitrato (+ nitrito) sono determinati per spettrofotometria manuale o colorimetria a flusso.
Per la determinazione dell'azoto solubile totale, parte dell'estratto viene prima ossidato per convertire gli ioni ammonio presenti in ioni nitrato. Questi, assieme agli ioni ammonio e nitrato (+ nitrito) originariamente presenti nel campione di suolo, vengono determinato per spettrofotometria manuale o a flusso.
Il contenuto in azoto organico solubile viene calcolato sottraendo il contenuto di azoto ammoniacale e nitrico + nitroso (azoto minerale) dal contenuto di azoto solubile totale.

2. Reagenti

- **Soluzione (0.01 moli · L^{-1}) di calcio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,47 g di calcio cloruro diidrato ($CaCl_2$. H_2O). Portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- contenitori di materiale plastico da 250 mL;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$.

4. Procedimento

Trasferire10 g del campione di terra fine in un contenitore di materiale plastico da 250 mL. Aggiungere 100 mL della soluzione (0.01 moli · L^{-1}) di calcio cloruro precondizionata alla temperatura di 20°C. Tenere in agitazione per 2 ore a 20°C.
Centrifugare un'aliquota della sospensione per 10 minuti a circa 3000 giri · $minuto^{-1}$.
Decantare il surnatante limpido in un contenitore di materiale plastico
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

5. Note

L'estrazione deve essere effettuata a 20°C, dal momento che le quantità di azoto ammoniacale e di azoto organico estraibili sono influenzate dalla temperatura. In condizioni climatiche differenti, questa temperatura può essere variata. In ogni caso, la temperatura di estrazione è un parametro che deve essere rigorosamente riportato nella relazione di analisi.
La centrifugazione viene preferita alla filtrazione tenuto conto che la maggior parte dei filtri di carta possono contenere o assorbire ioni ammonio.
Se gli estratti in $CaCl_2$ vengono passati per filtro di carta, questi, prima dell'uso, devono essere tenuti in essiccatore su acido solforico concentrato, per una settimana. Comunque, i primi 20 mL del filtrato devono essere allontanati.
Il contenuto delle diverse frazioni azotate solubili deve essere determinato non oltre 24 ore dall'estrazione. In caso contrario, gli estratti possono essere tenuti in congelatore a temperatura non superiore a 4°C, per non più di una settimana.

ammonio verrà determinato con opportuna metodologia analitica su aliquote definite di questa soluzione.
La determinazione delle frazioni di azoto minerale negli estratti in KCl dovrebbe essere eseguita entro 24 ore dall'estrazione. Se gli estratti non possono essere analizzati immediatamente devono essere conservati, per non più di una settimana, a temperatura non superiore ai 4°C.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.3. Determinazione dell'umidità

Contemporaneamente all'avvio del procedimento di estrazione, pesare 20 g del campione di suolo in un pesafiltri, preventivamente tenuto, per almeno 2 ore, in stufa a 105°C e tarato dopo raffreddamento in essiccatore.
Tenere per almeno 16 ore il pesafiltri, contenente il campione di suolo, nella stufa preriscaldata a 105°C.
Dopo raffreddamento in essiccatore, pesare il pesafiltri con precisione di 1 mg.
Calcolare il contenuto di umidità in g kg^{-1}.

5. Note

Il metodo originariamente proposto da Bremner e Keeney (1966) prevede di utilizzare 10 g del campione di suolo. In ogni caso, il rapporto suolo:soluzione estraente deve essere 1:10.
Anche se altri reagenti sono stati proposti per l'eliminazione di interferenze, la soluzione (2 moli · L^{-1}) di KCl viene in genere preferita, tenuto conto che consente di determinare tutte le diverse forme di azoto minerale nella stessa soluzione, di rendere più agevoli, per l'elevata concentrazione salina, le operazioni di filtrazione o di centrifugazione e di consentire la stabilità degli estratti conservati in congelatore.
Per l'estrazione con soluzioni di KCl più diluite, necessarie per la determinazione degli ioni NO_3^- con l'utilizzazione di elettrodo specifico (1 mole L^{-1}) o per cromatografia ionica (0,01 moli L^{-1}), può rendersi necessario il passaggio dell'estratto per filtro a membrana (0,45 μm).
L'estrazione deve essere effettuata a 20°C, dal momento che la quantità di azoto ammoniacale estraibile è influenzato dalla temperatura. In differenti condizioni climatiche, questa temperatura può essere variata. In ogni caso, la temperatura di estrazione è un parametro che deve essere rigorosamente riportato nella relazione di analisi.
La centrifugazione viene preferita alla filtrazione tenuto conto che la maggior parte dei filtri di carta possono contenere o assorbire ioni ammonio.

6. Bibliografia

Bremner J. M., Keeney D. R 1966. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. 3 - Exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by extraction-distillation methods. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30: 577-582

Mulvaney R. L. 1966. Nitrogen - Inorganic Forms. *In*: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical.

Methods (D. L. Sparks). SSSA Book Series n°5. SSSA and ASA Inc. Madison, Wi. USA
del 25.05.1992.

Metodo XIV.6
DETERMINAZIONE DELL'AZOTO MINERALE PER DISTILLAZIONE

1. Principio

Il metodo consente di determinare il contenuto delle diverse forme di azoto minerale estratte con soluzione di KCl.
L'azoto ammoniacale viene determinato per distillazione diretta.
Le forme azotate nitrica e nitrosa vengono ridotte con l'impiego di lega Devarda e l'ammoniaca formatasi viene determinata per distillazione.

2. Reagenti

- **Etanolo (C_2H_5OH)**
- **Soluzione (0,005 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, 10 mL di soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di acido solforico (H_2SO_4).
  Portare a volume con H_2O.
- **Lega di Devarda (Cu-Al-Zn in rapporto 10:9:1), polvere pura per analisi**
- **Indicatore per titolazione acido:base**
  Sciogliere in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 99 mg di verde di bromocresolo ($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) e 66 mg di rosso di metile ($C_{15}H_{15}N_3O_2$).
- **Soluzione (30 g · L^{-1}) di acido borico**
  Trasferire 30 g di acido borico (H_3BO_3) in bicchiere da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O. Portare all'ebollizione ed agitare per facilitare la solubilizzazione dell'acido borico.
  Dopo raffreddamento trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere 10 mL dell'indicatore per la titolazione acido-base e portare a volume con H_2O.
- **Pomice granulare, lavata e calcinata.**
- **Soluzione etanolica di fenolftaleina**
  Solubilizzare in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 0,1 g di fenolftaleina ($C_{20}H_{14}O_4$).
  Portare a volume con etanolo.
- **Magnesio ossido (MgO) polvere**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- agitatore rotante a 40 giri · $minuto^{-1}$ o agitatore oscillante a 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$.
- apparecchio per distillazione secondo Kjeldahl (Figura 1, Metodo XIV.3).

4. Procedimento

4.1. Determinazione dell'azoto ammoniacale

Prelevare, nel pallone A, 50 mL dell'estratto in soluzione di KCl.
Aggiungere 2÷3 pezzetti di pomice e poche gocce della soluzione etanolica di fenolftaleina.
Collegare il pallone A all'apparecchio di distillazione.
Prelevare, nella beuta E, 10 mL della soluzione (30 g · L^{-1}) di acido borico e aggiungere 10 mL di H_2O.
Immergere l'allunga D del refrigerante C nella soluzione borica.
Trasferire 3÷4 g di MgO e 50 mL di H_2O nell'imbuto B.
Aprire il rubinetto dell'imbuto B e lasciare fluire MgO e acqua nel pallone A.
Lavare con H_2O.
La sospensione deve assumere colorazione rosa.

Dopo aver chiuso il rubinetto, riempire per metà l'imbuto B con H_2O.
Distillare l'ammoniaca facendo bollire la sospensione, contenuta nel pallone A, moderatamente all'inizio e, poi, più vivacemente verso il termine dell'operazione.
La distillazione completa richiede da 30 a 45 minuti.
Dopo aver verificato con una cartina tornasole che la distillazione dell'ammoniaca sia terminata (reazione neutra), far bollire ancora per 1-2 minuti al fine di raccogliere eventuali tracce di azoto ammoniacale presenti lungo il sistema di distillazione.
Staccare dal refrigerante l'allunga D e lavarla con acqua.
Titolare il distillato, contenuto nella beuta E, con soluzione (0,005 moli · L^{-1}) di acido solforico.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo i 50 mL dell'estratto in soluzione di KCl.

4.2. Determinazione delle forme azotate nitrose e nitriche

Aggiungere 2 g di lega di Devarda al residuo della distillazione dell'azoto ammoniacale, contenuto nel pallone A.
Collegare immediatamente il pallone A all'apparecchio di distillazione.
Immergere l'allunga D del refrigerante C in 10 mL della soluzione (30 g · L^{-1}) di acido solforico, già prelevati nella beuta E.
Lasciare reagire a temperatura ambiente per 15÷20 minuti.
Procedere con la distillazione e la titolazione come descritto al paragrafo 4.2 del Metodo XIV.3.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di azoto minerale si esprime in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A - B) \cdot 0{,}005 \cdot 28 \quad D \quad f}{M}$$

dove

C = contenuto di azoto ($N\text{-}NH_3$ o $N\text{-}NO_2$ + $N\text{-}NO_3$) nel campione di suolo secco in stufa a 105°C, espresso in mg · kg^{-1}
A = volume della soluzione (0,005 moli L^{-1}) di acido solforico consumati per la titolazione del campione, espresso in millilitri
B = volume della soluzione (0,005 moli · L^{-1}) di acidi solforico consumati per la titolazione della prova in bianco, espresso in millilitri
D = fattore di diluizione (250 mL/50 mL = 5)
f = fattore di moltiplicazione per riferire i dati al campione di suolo secco a 105 °C (Metodo II.2 e Metodo XIV.4, paragrafo 4.3).
M = massa del campione di suolo utilizzata per l'analisi, espressa in grammi.

6. Note

La distillazione dell'azoto ammoniacale in corrente di vapore presenta il vantaggio di superare gli inconvenienti derivanti dalla formazione di poltiglia dopo l'aggiunta della lega di Devarda. Può dar luogo, tuttavia, a notevole sviluppo di schiuma con possibilità di compromettere la regolare conduzione dell'analisi.
Nella titolazione con acido solforico per la determinazione dell'ammoniaca raccolta nella soluzione (30 g L^{-1}) di acido borico + indicatore, il punto di viraggio può risultare più o meno netto in funzione della purezza dell'H_3BO_3 e della concentrazione della soluzione stessa. Una concentrazione

meno elevata consente di ottenere un viraggio più chiaro con il rischio, però, di non risultare sufficiente ad assicurare la completa ritenzione dell'NH_3.
La determinazione del contenuto di azoto ammoniacale e nitrico negli estratti in KCl dovrebbe essere eseguita entro 24 ore dall'estrazione. Se gli estratti non possono essere analizzati immediatamente debbono essere congelati. In queste condizioni possono essere conservati per un tempo indefinito senza subire modificazioni.

Metodo XIV.7
DETERMINAZIONE DEGLI IONI AMMONIO CON L'IMPIEGO DI ELETTRODO SPECIFICO

1. Principio

La concentrazione degli ioni ammonio presenti nell'estratto del suolo può essere determinata con l'impiego di elettrodo specifico. L'elettrodo, sensibile all'ammoniaca gassosa, può essere utilizzato anche per determinare l'azoto organico dopo ossidazione del campione secondo Kjeldahl (Metodo XIV.3).
La concentrazione dell'azoto ammoniacale è stimata comparando la forza elettromotrice della soluzione in esame con quella degli standard per l'ammonio di pari forza ionica. Tenuto conto che l'elettrodo risponde solo all'attività dell'ammoniaca in forma gassosa, il campione in esame e gli standard sono resi alcalini (pH = 11-12) per aggiunta di sodio idrossido.

2. Reagenti

- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 74,5 g di potassio cloruro (KCl).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0.25 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 10 g di sodio idrossido. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (100 µg · mL) di azoto ammoniacale ($N\text{-}NH_4^+$)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 0,3820 di ammonio cloruro (NH_4Cl). Portare a volume con H_2O. Tenere la soluzione in frigorifero.
- **Soluzioni standard di lavoro di azoto ammoniacale**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 1000 mL 0, 1, 5, 10, 50 e 100 mL della soluzione (100 µg mL) di azoto ammoniacale. Portare a volume con la soluzione (1 mole L^{-1}) di potassio cloruro (KCl).
  In ciascuna delle sei soluzioni la concentrazione di azoto ammoniacale ($N\text{-}NH^{4+}$) è, rispettivamente, di 0, 0,1, 0,5, 1, 5 e 10 µg mL^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- potenziometro;
- elettrodo specifico per l'ammoniaca;
- agitatore magnetico a velocità regolabile.

4. Procedimento

4.1. Taratura dell'elettrodo

Trasferire 20 mL di ciascuna soluzione di lavoro standard in un bicchiere da 50 mL. Aggiungere in ciascun bicchiere 2 mL della soluzione (0,25 moli L^{-1}) di NaOH . Sistemare ciascun bicchiere su agitatore magnetico, tenere in agitazione dopo l'introduzione di una ancoretta magnetica e, utilizzando l'elettrodo specifico, determinare il contenuto di ioni ammonio. L'elettrodo, collegato con lo strumento digitale, fornisce le letture potenziometriche relative a ciascuna soluzione standard. Preparare la curva di calibrazione dello strumento per lo ione ammonio.

4.2. Determinazione dello ione ammonio

Trasferire in bicchiere da 50 mL 20 mL dell'estratto in soluzione (1 mole · L^{-1}) di potassio cloruro (KCl) del campione di suolo. Aggiungere 2 mL della soluzione (0.25 moli L^{-1}) di NaOH.

Procedere come indicato al paragrafo 4.1. Effettuare la lettura solo dopo aver raggiunto un valore costante. Calcolare il contenuto di ioni ammonio nel suolo tenendo conto delle diluizioni effettuate e della quantità, in grammi, del campione di suolo utilizzata per l'estrazione.
L'eventuale presenza di bolle d'aria intrappolate sotto l'elettrodo può falsare la lettura.

5. Note

Il campione colorato e la torbidità non influenzano le misurazioni. Gli anioni, i cationi e le altre specie disciolte (ammine volatili) non interferiscono nell'analisi. Il metodo ha il vantaggio di essere semplice, rapido e, conseguentemente, adatto per analisi di routine. Tuttavia, è necessario effettuare la curva di calibrazione immediatamente prima di ogni analisi e valutare l'eventuale perdita di sensibilità della membrana dell'elettrodo.
Le misurazioni vanno fatte subito dopo l'aggiunta di NaOH per evitare possibili perdite di NH_3. Una eventuale interferenza di ioni mercurio Hg^+ può essere eliminata aggiungendo alcuni millilitri di soluzione ($15\ g \cdot L^{-1}$) di sodio ioduro (NaI) alla soluzione di NaOH.
Nel caso venga utilizzato un estratto in soluzione di $CaCl_2$, preparare gli standard in soluzione di questo sale.

Metodo XIV.8

DETERMINAZIONE DEGLI IONI NITRATO CON L'IMPIEGO DI ELETTRODO SPECIFICO

1. Principio

Oltre che per spettrofotometria e per distillazione, gli ioni nitrato estratti del suolo possono essere determinati con l'impiego di elettrodo specifico. La concentrazione dell'azoto nitrico è stimata comparando la forza elettromotrice della soluzione in esame con quella degli standard per il nitrato di pari di forza ionica. Il procedimento analitico prevede la preventiva taratura del sistema.
Il limite di sensibilità del metodo è di 2 $\mu g \cdot g^{-1}$ di ione nitrato.

2. Reagenti

- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 74,5 g di potassio cloruro (KCl).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (100 $\mu g \cdot mL^{-1}$) di azoto nitrico ($N\text{-}NO_3^-$)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 0,7218 g di potassio nitrato (KNO_3). Portare a volume con H_2O. Tenere la soluzione in frigorifero.
- **Soluzione (2 moli · L^{-1}) di ammonio solfato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 264,28 g di ammonio solfato $(NH_4)_2SO_4$. Portare a volume con H_2O.
  La soluzione, da aggiungere alle soluzioni standard e agli estratti di suolo in esame, consente di mantenere costante la forza ionica (ISA = Ionic Strength).
- **Soluzioni standard di lavoro di azoto nitrico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in quattro matracci tarati da 1000 mL 0, 10, 50 e 100 mL della soluzione (100 $\mu g \cdot mL^{-1}$) di azoto nitrico. Portare a volume con la soluzione (1 mole $\cdot L^{-1}$) di potassio cloruro (KCl).
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di azoto nitrico ($N\text{-}NO_3^-$) è, rispettivamente di 0, 1, 5 e 10 $\mu g \cdot mL^{-1}$

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- potenziometro;
- elettrodo specifico per nitrati;
- agitatore magnetico a velocità regolabile.

4. Procedimento

4.1. Taratura dell'elettrodo

Trasferire in bicchieri da 200 mL 100 mL di ciascuna soluzione di lavoro standard. Aggiungere in ciascun bicchiere 2 mL della soluzione (2 moli $\cdot L^{-1}$) di ammonio solfato (ISA). Sistemare ciascun bicchiere su agitatore magnetico, tenere in agitazione dopo l'introduzione di una ancoretta magnetica e, utilizzando l'elettrodo specifico, determinare il contenuto di ioni nitrato. L'elettrodo, collegato con lo strumento digitale, fornisce le letture potenziometriche relative a ciascuna soluzione standard. Preparare la curva di calibrazione dello strumento per i nitrati.

4.2. Determinazione degli ioni nitrato

Trasferire in bicchiere da 200 mL 100 mL dell'estratto in soluzione (1 mole $\cdot L^{-1}$) di potassio cloruro (KCl) del campione di suolo (paragrafo 5. del Metodo XIV.4). Aggiungere 2 mL della soluzione (2 moli $\cdot L^{-1}$) di ammonio solfato (ISA). Procedere come indicato al paragrafo 4.1. del

Metodo XIV.8.). Effettuare la lettura solo dopo aver raggiunto un valore costante. Calcolare il contenuto di ioni nitrato nel suolo tenendo conto delle diluizioni effettuate e della quantità, in grammi, del campione utilizzata per l'estrazione.

5. Note

Tenuto conto che i cloruri possono interferire con la risposta dell'elettrodo, può essere utilizzata per l'estrazione soluzione (0.5 moli L^{-1}) di potassio solfato (K_2SO_4) o soluzione satura di calcio solfato ($CaSO_4$). L'elettrodo è soggetto non solo alle interferenze dei cloruri, ma anche a quelle di altri ioni (HCO_3^-, PO_4^{3-} e NO_2^-) comunemente presenti negli estratti di suolo. Pertanto, si consiglia di utilizzare questo metodo analitico solo nel caso in cui non venga richiesto un elevato grado di precisione. In ogni caso, le specie ioniche interferenti devono essere eliminate.
Se si dispone di un potenziometro provvisto della funzione «concentrazione» oltre che della scala potenziometrica in mV, la determinazione diventa più rapida.

Metodo XIV.9
DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI IONI NITRATO PER CROMATOGRAFIA IONICA

1. Principio

L'estratto di suolo viene iniettato in un cromatografo liquido a bassa pressione. Il campione passa attraverso una pre-colonna, una colonna separatrice ed una colonna di soppressione, e gli anioni contenuti nell'analita vengono quantificati mediante un detector dotato di cella a conduttività specifica. La identificazione degli anioni è basata sul loro tempo di ritenzione. La separazione è dovuta alla differente affinità degli anioni per una resina anionica a bassa capacità di scambio contenuta nelle prime due colonne. La colonna di soppressione è impaccata con una resina acida scambiatrice forte di cationi, ove i cationi sono adsorbiti e gli ioni H^+ rilasciati in soluzione, determinando così un abbassamento della conduttività.

I reagenti, l'apparecchiatura, il procedimento analitico e l'espressione dei risultati relativi all'estrazione del suolo sono riportati nel Metodo IV.4.

2. Reagenti

- **Soluzione eluente**
  3.0 mM di $NaHCO_3$/1.8 mM di Na_2CO_3 o, alternativamente, soluzione 0.75 mM di $NaHCO_3$/2.0 mM di Na_2CO_3.
- **Soluzione rigenerante acida per la colonna di soppressione**
  Soluzione 0.025 mol/L di H_2SO_4.
- **Soluzione standard madre dei nitrati (1000 mg NO_3^-/litro)**
  sciogliere 1.6305 g di potassio nitrato (KNO_3) in 600 mL di acqua distillata; omogeneizzare e portare a volume di 1000 mL in pallone tarato con acqua distillata.
- **Soluzione standard intermedia dei nitrati (10 mg NO_3^-/litro)**
  Diluire 10 mL della soluzione madre (27.2.3) in 600 mL di acqua distillata; omogeneizzare e portare a volume di 1000 mL in pallone tarato con acqua distillata.
- **Soluzioni di nitrato standard di lavoro**
  Pipettare 200 μL e 1, 5, 10 e 30 mL della soluzione standard intermedia in palloni tarati da 100 mL, portando a volume con acqua distillata. Le concentrazioni delle soluzioni risulteranno, rispettivamente, di 0,02, 0,10, 0,50, 1,00 e 3,00 mg/L.

3. Apparecchiatura

- Cromatografo ionico commerciale, di tipo Dionex Modello 10, Modello 2010i od equivalente.

4. Procedimento

- Settare lo strumento secondo le modalità operative suggerite dal manuale. Tenere in considerazione il fatto che le differenti colonne di separazione e di soppressione possono aver bisogno di differenti condizioni di lavoro.
- Aggiustare il detector secondo il range di lavoro appropriato alla concentrazione di ioni nitrato attesa.
- Iniettare i campioni manualmente o tramite autocampionatore, utilizzando 5 - 10 volte il volume del loop per l'iniezione. Analizzare infine una soluzione in bianco per il calcolo di un eventuale fattore di correzione.

5. Espressione dei risultati

Se non è disponibile un sistema di rielaborazione automatica dei dati, è necessario determinare la curva di calibrazione graficando l'altezza dei picchi cromatografici relativi allo ione nitrato (o l'area relativa dei picchi) in funzione delle concentrazioni dello ione nelle soluzioni standard. Leggere le concentrazioni del nitrato nei campioni dal diagramma ottenuto o calcolarle attraverso la corrispondente equazione di regressione lineare del primo ordine.

6. Note

Il limite di sensibilità metodo che utilizza il sistema cromatografico ionico Dionex 2010i è di 0.005mg NO_3^-/L. Il range di concetrazione ottimale è 0.1-5.0 mg/L.
E' consigliabile effettuare una filtrazione su membrana delle soluzioni da analizzare, al fine di evitare il malfunzionamento od il danneggiamento del sistema. Per il medesimo motivo, la soluzione eluente dovrebbe essere filtrata (<20 µm).
Nell'estratto analizzato non devono essere presenti sostanze interferenti che abbiano tempi di ritensione molto simili a quelli del picco del nitrato.
La sovrapposizione eventuale di picchi cromatografici vicini, dovuta alla elevata concentrazione degli ioni, può essere eliminata attraverso opportuna diluizione del campione.

METODO XIV.10

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO AMMONIACALE PER SPETTROFOTOMETRIA A FLUSSO CONTINUO (DIFFUSIONE GASSOSA)

1. Principio

L'azoto ammoniacale estratto dal campione di suolo con soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro viene determinato per spettrofotometria a flusso continuo (diffusione gassosa). Il campione viene trattato con una soluzione alcalina. L'ammoniaca prodotta diffonde, attraverso una membrana porosa in PTFE, in una speciale cella di diffusione gassosa, in un flusso accettore contenente un indicatore acido:base che reagisce con l'ammoniaca virando di colore. La misura spettrofotometrica viene effettuata a 590 nm.

2. Reagenti

- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 g di sodio idrossido (NaOH).
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Prelevare e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 20 mL della soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido (NaOH).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Aggiungere, con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 87 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione carrier (R1)**
  H_2O
- **Reagente alcalino (R2)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 30 g di Na_2-EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ $2H_2O$) e 12,4 g di acido borico (H_3BO_3). Per aggiunta, goccia a goccia, di una soluzione (5 moli L^{-1}) di sodio idrossido (NaOH), portare il valore di pH a circa 13,5. Portare a volume con H_2O. Prima dell'uso, passare la soluzione per filtro a membrana (0.45 μm) o trattare con ultrasuoni per eliminare i gas disciolti.
- **Miscela di indicatori**
  Miscelare in un mortaio 10 g di Violetto bromocresolo ($C_{21}H_{16}Br_2O_5S$), 5 g di Blu bromotimolo ($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$), 2,5 g di Rosso cresolo ($C_{21}H_{18}O_5S$) e 45 g di potassio cloruro (KCl).
- **Soluzione standard madre di indicatori**
  Trasferire in matraccio tarato da 200 mL, contenente 10 mL di etanolo (C_2H_5OH) e 10 mL di una soluzione (0,1moli L^{-1}) di sodio idrossido (NaOH), 1 g della miscela di indicatori. Dopo solubilizzazione, aggiungere 150 mL di H_2O. Aggiungere, goccia a goccia, una quantità della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido cloridrico (HCl) sufficiente a far virare il colore della soluzione da blu a giallo. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione reagente di indicatori (R3)**
  Trasferire in matraccio tarato da 500 mL, contenente circa 480 mL di H_2O, 10 mL della soluzione madre di indicatori. Aggiungere, goccia a goccia, una quantità della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di sodio idrossido sufficiente a portare l'assorbanza della soluzione, a 590 nm, ad un valore compreso fra 0,45 e 0,6. Portare a volume con H_2O. L'assorbanza di questa soluzione deve essere controllata prima dell'uso e, se necessario, riportata al valore ottimale. Prima dell'uso, passare la soluzione per filtro a membrana (0.45 μm) o trattare con ultrasuoni per eliminare i gas disciolti.

- **Soluzione reagente di indicatori (R3)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 0,3819 g di ammonio cloruro (NH_4Cl). Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O. Questa soluzione può essere mantenuta per oltre 3 mesi se conservata alla temperatura di 5 °C.
- **Soluzioni standard di lavoro di N-NH4+**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matracci tarati da 100 mL quantità della soluzione (1000 mg $\cdot$ L^{-1}) di azoto ammoniacale necessarie per preparare una serie di standard contenenti da 0,1 a 10 mg L^{-1} di N-NH_4^+ Portare a volume con soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro (KCl).

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- apparecchio provvisto di pompe peristaltiche e valvola di iniezione operante secondo lo schema riportato in Figura 1;
- spettrofotometro provvisto di cella a flusso;
- cella per diffusione gassosa provvista di membrana in PTFE;
- tubi e connessioni;
- apparato filtrante o apparecchio ad ultrasuoni.

4. Procedimento

4.1. Equilibrazione del sistema

Il circuito viene realizzato seguendo le istruzioni e impiegando le condizioni di analisi previste per la strumentazione utilizzata. Prima di dare inizio all'analisi, il circuito deve essere equilibrato immettendo le soluzioni nelle tubazioni fino a quando il valore di assorbanza letto allo spettrofotometro a 590 nmn non risulti costante. Quando la lettura si è stabilizzata provvedere a fare l'autozero dello spettrofotometro.

4.2. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo all'analisi le soluzioni standard di lavoro di N-NH_4^+

4.3. Determinazione spettrofotometrica

Sottoporre ad analisi spettrofotometrica, secondo lo schema riportato in figura 1, aliquote dell'estratto in soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro (KCl) del campione di suolo (paragrafo 4.2. del Metodo XIV.4.) e delle soluzioni standard di lavoro di N-NH_4^+.
Il valore di pH delle soluzioni deve essere compreso fra 6 e 7.
Per valutare la corretta funzionalità del sistema è consigliabile controllarne la calibrazione, ogni 10-20 campioni analizzati, utilizzando una delle soluzioni standard di lavoro di N-NH_4^+ Se necessario, effettuare una nuova curva di taratura.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto in azoto ammoniacale (N-NH_4^+) viene espresso in g $\cdot$ kg^{-1}.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B)\ D \cdot V}{M}$$

dove
C = contenuto di azoto ammoniacale (N-NH_4^+) presente nel suolo, espresso in g $\cdot$ kg^{-1}

Figura 1 - Schema di flusso (*flow injection*) per la determinazione dell'azoto ammoniacale. R1, R2 e R3 indicano i reagenti utilizzati (vedi testo), PC = computer. La linea spezzata indica la serpentina di reazione (*reaction coil*) di 30 cm di lunghezza e 0,5 mm di diametro.

Metodo XIV.11

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO AMMONIACALE PER COLORIMETRIA A FLUSSO CONTINUO(REAZIONE DI BERTHELOT)

1. Principio

Il contenuto di azoto ammoniacale, estratto dal suolo con una soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro, viene determinato per colorimetria a flusso continuo utilizzando la reazione di Berthelot, nella quale il sodio salicilato forma un indofenolo in presenza di ammoniaca e ipoclorito. La presenza di un catalizzatore (sodio nitroprussiato) incrementa la velocità di formazione e l'intensità di un colore blu che viene misurata a 660 nm. Gli ioni ipoclorito si formano in soluzione alcalina dall'idrolisi dell'acido dicloroisocianurico.

2. Reagenti

- **Soluzione tampone (pH 5,2) (R1)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 24 g di sodio citrato ($C_6H_5Na_3O_7$) e 33 g di sodio e potassio tartrato ($C_4H_4KNaO_6$). Portare a volume con H_2O.
- **Reagente colorimetrico (R2)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 80 g di sodio salicilato ($C_7H_5NaO_3$) e 25 g di sodio idrossido (NaOH). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di sodio nitroprussiato (R3)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1 g di sodio nitroprussiato biidrato [$Na_2Fe(CN)_5NO$] $2H_2O$),. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di sodio dicloroisocianurato (R4)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 2 g di sodio dicloroisocianurato biidrato ($C_3Cl_2N_3NaO_3$ $2H_2O$ e 25 g di idrossido di sodio (NaOH). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (200 mg · L^{-1}) di azoto ammoniacale (N-NH_4^+)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 0,9439 g di ammonio solfato [$(NH_4)_2SO_4$]. Portare a volume con H_2O. Questa soluzione può essere mantenuta per almeno 1 mese se conservata ala temperatura di 4°C.
- **Soluzioni standard di lavoro di azoto ammoniacale**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matracci tarati da 100 mL quantità della soluzione (200 mg L^{-1}) di azoto ammoniacale necessarie per preparare una serie di standard contenenti da 0 a 1,6 mg L^{-1} di N-NH_4^+ Portare a volume con soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro (KCl). Le soluzioni standard di lavoro devono essere preparate di volta in volta.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- apparecchio provvisto di pompe peristaltiche e valvola di iniezione operante secondo lo schema riportato in Figura 1;
- spettrofotometro provvisto di cella a flusso;
- cella termostatata:
- tubi e connessioni.

4. Procedimento

4.1. Equilibrazione del sistema

Il circuito viene realizzato seguendo le istruzioni e impiegando le condizioni di analisi previste per la strumentazione utilizzata. Prima di dare inizio all'analisi, il circuito deve essere equilibrato

immettendo le soluzioni nelle tubazioni fino a quando il valore di assorbanza letto allo spettrofotometro a 660 nm non risulti costante. Quando la lettura si è stabilizzata provvedere a fare l'autozero dello spettrofotometro.

4.2. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo all'analisi le soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NH_4^+$.

4.3. Determinazione colorimetrica

Sottoporre ad analisi colorimetrica, secondo lo schema riportato in Figura 1, aliquote dell'estratto in soluzione (2 moli · L^{-1}) di potassio cloruro (KCl) del campione di suolo (paragrafo 4.2. del Metodo XIV.4.) e delle soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NH_4^+$.

Per valutare la corretta funzionalità del sistema è consigliabile controllarne la calibrazione, ogni 10-20 campioni analizzati, utilizzando una delle soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NH_4^+$ Se necessario, effettuare una nuova curva di taratura.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto in azoto ammoniacale ($N\text{-}NH_4^+$) viene espresso in mg · kg^{-1}.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A\text{-}B) \cdot D \;\; V}{M}$$

dove

C = contenuto di azoto ammoniacale ($N\text{-}NH_4^+$) presente nel suolo, espresso in g kg^{-1}

A = concentrazione di azoto ammoniacale nell'estratto del campione di suolo, espressa in mg · L^{-1}

B = concentrazione di azoto ammoniacale nella soluzione della prova in bianco (suolo (paragrafo 4.2. del Metodo XIV.4.), espressa in mg L^{-1}

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)

V = volume dell'estratto, espresso in millilitri

M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Lo schema di flusso riportato nella Figura 1 costituisce solamente un'indicazione orientativa e può richiedere adattamenti dipendenti dal sistema utilizzato.

Tenuto conto che la reazione è pH-dipendente, è consigliabile conservare i reagenti alcalini in contenitori di materiale plastico, a chiusura ermetica, per evitare l'assorbimento della CO_2 atmosferica.

La presenza in soluzione di amminoacidi e di proteine può inibire la reazione perchè queste molecole reagiscono con il sodio dicloroisocianurato riducendo, conseguentemente, la concentrazione dell'ipoclorito in soluzione. Anche altri composti organici azotati possono reagire direttamente con l'ipoclorito.

Il rame ed il mercurio possono causare inibizione della reazione ma la soluzione tampone limita la loro interferenza.

Possono interferire, altresì, lo zolfo, il selenio e gli alogeni, in particolare il bromo.
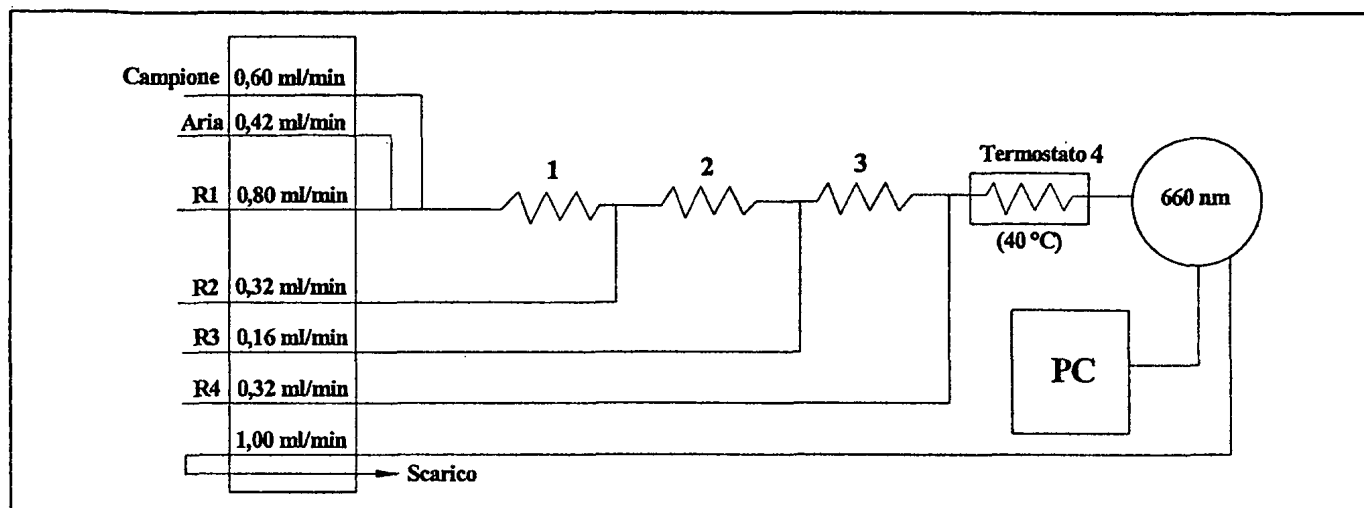
Figura 1 - Schema di flusso (*segmented flow*) per la determinazione dell'azoto ammoniacale. R1, R2, R3 e R4 indicano i reagenti utilizzati (vedi testo), PC = computer. Le linee spezzate indicano le serpentine di reazione (*reaction coil*): la 1, la 2, e la 3 hanno 40 cm (5 avvolgimenti) di lunghezza e 1,5 mm di diametro; la 4 ha 35 avvolgimenti e 1,5 mm di diametro.

Metodo XIV.12

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO E NITROSO PER COLORIMETRIA A FLUSSO CONTINUO (REAZIONE DI GRIESS-ILOSVAY)

1. Principio

Il contenuto di azoto nitrico e nitroso, estratto dal suolo con soluzione (2 moli $\cdot L^{-1}$) di potassio cloruro, viene determinato per colorimetria a flusso continuo utilizzando la reazione di Griess-Ilosvay. Lo ione nitroso, se presente, e lo ione nitrico, ridotto a ione nitroso (su Cd ramato) formano, per diazotazione con solfanilammide e successiva copulazione con N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato, un azo composto di colore porpora rossastro la cui intensità viene misurata a 540 nm.

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]**
- **Soluzione (1:1 v/v) di acido cloridrico**
  Aggiungere con cautela in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 450 mL di H_2O, 500 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione diluita (100 mL $\cdot L^{-1}$) di ammonio idrossido**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 100 mL di soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30 % (ρ = 0,892).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione tampone (R1)**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 600 mL di H_2O, 53,5 g di ammonio cloruro (NH_4Cl). Portare a 8,5 il valore di pH della soluzione per aggiunta di aliquote della soluzione (100 mL $\cdot L^{-1}$) di ammonio idrossido (NH_4OH). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di solfanilammide (R2)**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 300 mL di H_2O e 26 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)], 10 g di solfanilammide ($C_6H_8N_2O_2S$). Portare a volume con H_2O. Tenere la soluzione in frigorifero.
- **Soluzione di N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato (R3)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1 g di N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato ($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$). Portare a volume con H_2O. Questa soluzione può essere conservata in frigorifero, in bottiglia di vetro scuro, per non più di una settimana.
- **Soluzione (100 μg $\cdot mL^{-1}$) di azoto nitrico ($N\text{-}NO_3^-$)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 0,7218 g di potassio nitrato (KNO_3). Portare a volume con H_2O. Tenere la soluzione in frigorifero.
- **Soluzioni standard di lavoro di azoto nitrico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 1000 mL 0, 1, 10, 50 e 100 mL della soluzione (100 μg $\cdot mL^{-1}$) di azoto nitrico. Portare a volume con la soluzione (2 moli $\cdot L^{-1}$) di potassio cloruro (KCl).
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di azoto nitrico ($N\text{-}NO_3^-$) è, rispettivamente, di 0, 0,1, 1, 5 e 10 μg $\cdot mL^{-1}$ Le soluzioni standard devono essere preparate per ogni serie di determinazioni.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:

- apparecchio provvisto di pompe peristaltiche e valvola di iniezione operante secondo lo schema riportato in Figura 1;
- spettrofotometro provvisto di cella a flusso;
- tubo in vetro, Teflon o Tygon (diametro interno 2 mm, lunghezza 10 cm);
- tubi e connessioni;
- lana di vetro.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della colonna di riduzione

Tenere a contatto, per circa 1 minuto, 10 g di cadmio in granuli (20-60 mesh) con 50 mL di una soluzione (1:1 v/v) di acido cloridrico (HCl). Decantare il surnatante e trattare, ancora per un minuto, il cadmio con altri 50 mL della soluzione acida. Lavare per decantazione con H_2O per almeno 3 volte.

Aggiungere 50 mL di una soluzione (20 g L^{-1}) di rame solfato pentaidrato ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) e agitare per circa 5 minuti. Decantare il surnatante e lavare il cadmio con H_2O fino a quando la soluzione non presenta più colorazione azzurra.

Riempire il tubo di vetro con la soluzione tampone e, utilizzando una pipetta Pasteur, trasfervi i granuli di cadmio ramato. Fare attenzione a che non rimangano intrappolate bolle d'aria. Chiudere le estremità della colonna con lana di vetro.

4.2. Attivazione della colonna di riduzione

Prima dell'uso la colonna di Cd deve essere attivata iniettandovi per 3 volte la soluzione (100 $\mu g \cdot mL^{-1}$) di azoto nitrico ($N\text{-}NO_3^-$).

Successivamente, sottoporre a misura la soluzione (0,1 $\mu g \cdot mL^{-1}$) standard di fino a quando fino a quando il valore di assorbanza letto allo spettrofotometro a 540 nm non risulti costante. Assicurarsi che all'interno della colonna non siano presenti bolle di aria. Eventualmente, eliminarle colpendo leggermente le pareti della colonna con una spatola.

4.3. Equilibrazione del sistema

Il circuito viene realizzato seguendo le istruzioni e impiegando le condizioni di analisi previste per la strumentazione utilizzata. Prima di dare inizio all'analisi, il circuito deve essere equilibrato immettendo le soluzioni nelle tubazioni fino a quando il valore di assorbanza letto allo spettrofotometro a 540 nm non risulti costante. Quando la lettura si è stabilizzata provvedere a fare l'autozero dello spettrofotometro.

4.4. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo all'analisi le soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NO_3^-$

4.5. Determinazione colorimetrica

Sottoporre ad analisi colorimetrica, secondo lo schema riportato in Figura 1, aliquote dell'estratto in soluzione (2 moli $\cdot$ L^{-1}) di potassio cloruro (KCl) del campione di suolo (paragrafo 4.2. del Metodo XIV.4) e delle soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NO_3^-$.

Per valutare la corretta funzionalità del sistema è consigliabile controllarne la calibrazione, ogni 10-20 campioni analizzati, utilizzando una delle soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NO_3^-$. Se necessario, effettuare una nuova curva di taratura.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di azoto azoto nitroso e azoto nitrico ($N\text{-}NO_2^- + N\text{-}NO_3^-$) viene espresso in $mg \cdot kg^{-1}$.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto di azoto nitroso e azoto nitrico ($N\text{-}NO_2^- + N\text{-}NO_3^-$) presente nel suolo, espresso in g kg^{-1}
A = concentrazione di azoto nitroso e azoto nitrico ($N\text{-}NO_2^- + N\text{-}NO_3^-$) nell'estratto del campione di suolo, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione di azoto nitroso e azoto nitrico ($N\text{-}NO_2^- + N\text{-}NO_3^-$) nella soluzione della prova in bianco (paragrafo 4.2. de Metodo XIV.4)
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume dell'estratto, espresso in millilitri
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Lo schema di flusso riportato nella Figura 1 costituisce solamente un'indicazione orientativa e può richiedere adattamenti dipendenti dal sistema utilizzato.
Per alcune apparecchiature è possibile reperire in commercio delle colonne di Cd già pronte per l'uso.
Interferenze possono essere dovute alla presenza di componenti colorate nel campione che assorbono alla lunghezza d'onda utilizzata. Altre interferenze possono essere legate alla presenza nel campione di forti ossidanti o riducenti, ad elevate concentrazioni di ammine aromatiche, Cu, I e acidi umici.
Per evitare la riduzione degli ioni NO_2 è importante che il tempo di contatto tra il campione e la colonna di riduzione non sia superiore ai 20 secondi
Il metodo Griess-Ilosvay per la determinazione degli ioni NO_2^- è molto sensibile e specifico e non risente dell'interferenza di numerosi cationi ed anioni
Alcune volte gli estratti con soluzione 2 moli · L^{-1} di KCl possono risultare colorati ma ciò non interferisce con l'analisi secondo il metodo descritto.
Lo sviluppo del colore è molto rapido. A 25°C, la colorazione massima viene raggiunta in 10 minuti e resta stabile per alcune ore.
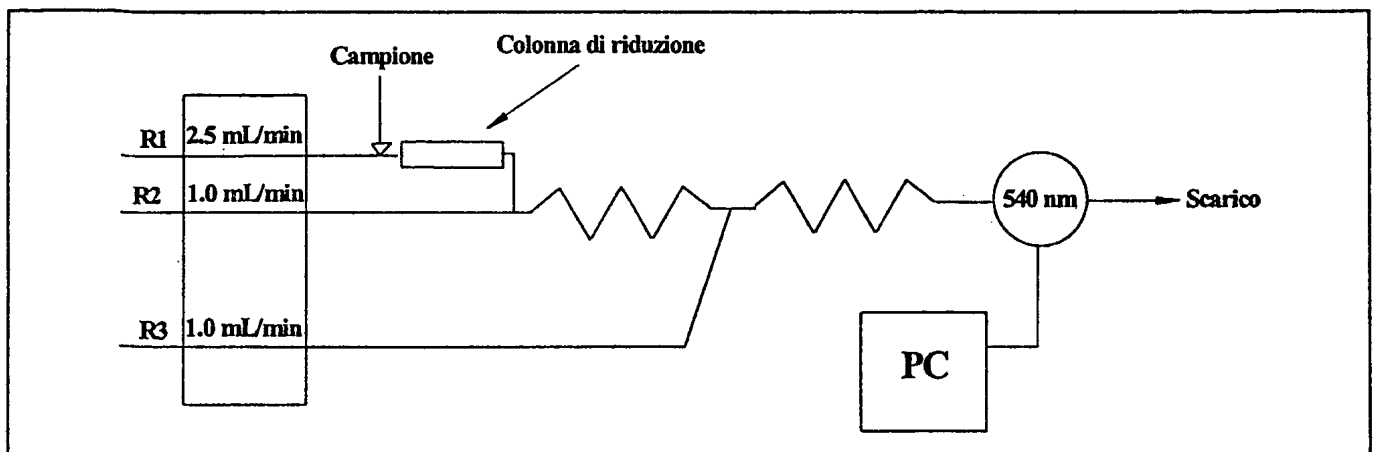
Figura 1 - Schema di flusso (*flow injection*) per la determinazione dell' azoto nitrico. R1, R2 e R3 indicano i reagenti utilizzati (vedi testo). PC = computer. Le linee spezzate indicano le serpentine di reazione (*reaction coil*): la prima ha 30 cm di lunghezza e 0,5 cm di diametro; la seconda 60 cm di lunghezza e 0,5 mm di diametro.

Metodo XIV.13

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITROSO PER COLORIMETRIA A FLUSSO CONTINUO (REAZIONE DI GRIESS-ILOSVAY)

1. Principio

Il contenuto di azoto nitroso, estratto dal suolo con soluzione (2 moli $\cdot L^{-1}$) di potassio cloruro, viene determinato per colorimetria a flusso continuo utilizzando la reazione di Griess-Ilosvay. Lo ione nitroso forma, per diazotazione con solfanilammide e successiva copulazione con N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato, un azo composto di colore porpora rossastro la cui intensità viene misurata a 540 nm.

2. Reagenti

- **Soluzione carrier (R1)**
  H_2O.
- **Soluzione di solfanilammide (R2)**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 300 mL di H_2O e 26 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)], 10 g di solfanilammide ($C_6H_8N_2O_2S$). Portare a volume con H_2O. Tenere la soluzione in frigorifero.
- **Soluzione di N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato (R3)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1 g di N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato ($C_{12}H_{14}N_2$ 2HCl). Portare a volume con H_2O. Questa soluzione può essere conservata in frigorifero, in bottiglia di vetro scuro, per non più di una settimana.
- **Soluzione (50 $\mu g \cdot mL^{-1}$) di azoto nitroso ($N\text{-}NO_2^-$)**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 0,2463 g di sodio nitrito ($NaNO_2$). Portare a volume con H_2O. Tenere la soluzione in frigorifero.
- **Soluzioni standard di lavoro di azoto nitroso**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 1000 mL 0, 0,2, 2, 4, 10 mL della soluzione (50 μg mL^{-1}) di azoto nitroso. Portare a volume con la soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro (KCl).
  In ciascuna delle quattro soluzioni la concentrazione di azoto nitroso ($N\text{-}NO_2^-$) è, rispettivamente, di 0, 0,01, 0.1, 0,2 e 0,5 μg mL^{-1} Le soluzioni standard devono essere preparate per ogni serie di determinazioni.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- apparecchio provvisto di pompe peristaltiche e valvola di iniezione operante secondo lo schema riportato in Figura 1;
- spettrofotometro provvisto di cella a flusso.

4. Procedimento

4.1. Equilibrazione del sistema

Il circuito viene realizzato seguendo le istruzioni e impiegando le condizioni di analisi previste per la strumentazione utilizzata. Prima di dare inizio all'analisi, il circuito deve essere equilibrato immettendo le soluzioni nelle tubazioni fino a quando il valore di assorbanza letto allo spettrofotometro a 540 nm non risulti costante. Quando la lettura si è stabilizzata provvedere a fare l'autozero dello spettrofotometro.

4.2. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo all'analisi le soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NO_2^-$

4.3. Determinazione colorimetrica

Sottoporre ad analisi colorimetrica, secondo lo schema riportato in Figura 1, aliquote dell'estratto in soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio cloruro (KCl) del campione di suolo bianco (paragrafo 4.2. del Metodo XIV.4) e delle soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NO_2^-$.

Per valutare la corretta funzionalità del sistema è consigliabile controllarne la calibrazione, ogni 10-20 campioni analizzati, utilizzando una delle soluzioni standard di lavoro di $N\text{-}NO_3^-$ Se necessario, effettuare una nuova curva di taratura.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto in azoto nitroso ($N\text{-}NO_2^-$) viene espresso in $mg \cdot kg^{-1}$.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \quad V}{M}$$

dove

C = contenuto di azoto nitroso ($N\text{-}NO_2^-$) presente nel suolo, espresso in $g \ \ kg^{-1}$

A = concentrazione di azoto nitroso ($N\text{-}NO_2^-$) nell'estratto del campione di suolo, espressa in $mg \ \ L^{-1}$

B = concentrazione di azoto nitroso ($N\text{-}NO_2^-$) nella soluzione della prova in bianco (paragrafo 4.2. del Metodo XIV.4), espressa in $mg \ \ L^{-1}$

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)

V = volume dell'estratto, espresso in millilitri

M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Lo schema di flusso riportato nella Figura 1 costituisce solamente un'indicazione orientativa e può richiedere adattamenti dipendenti dal sistema utilizzato.

Interferenze possono essere dovute alla presenza di componenti colorate nel campione che assorbono alla lunghezza d'onda utilizzata.
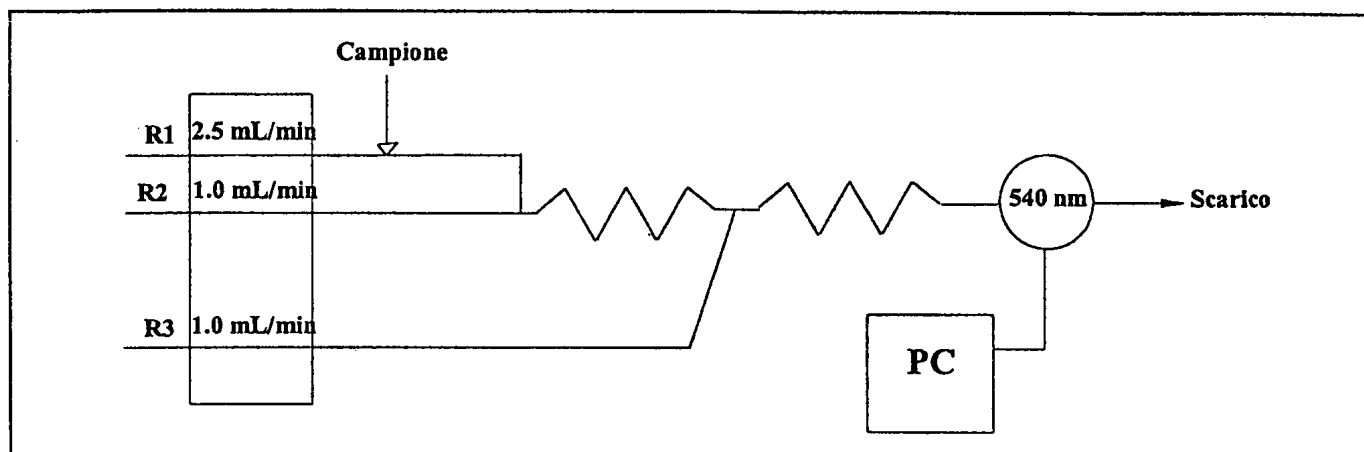
Figura 1 - Schema di flusso (*flow injection*) per la determinazione dell'azoto nitroso. R1, R2 e R3 indicano i reagenti utilizzati (vedi testo). PC = computer. Le linee spezzate indicano le serpentine di reazione (*reaction coil*): la prima ha 30 cm di lunghezza e 0,5 cm di diametro; la seconda 60 cm di lunghezza e 0,5 mm di diametro.

Metodo XIV.14

DETERMINAZIONE DELLO IONE AMMONIO NON SCAMBIABILE

1. Principio

Gli ioni ammonio legati alla frazione inorganica del suolo, ed in particolare ai fillosilicati 2:1, che non possono essere scambiati con soluzioni di sali neutri, vengono determinati, previa ossidazione dell'azoto organico con soluzione di potassio ipobromito, per trattamento dei minerali argillosi con soluzione (5 moli · L^{-1}) di acido fluoridrico e (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico e lavaggio del campione con soluzione (0,5 moli L^{-1}) di potassio cloruro. Il contenuto dell'azoto ammoniacale viene determinato per distillazione diretta.

2. Reagenti

- **Etanolo (C_2H_5OH)**
- **Soluzione (2 moli · L^{-1}) di potassio idrossido**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 112 g di di potassio idrossido (KOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con acqua.
- **Soluzione di potassio ipobromito**
  Trasferire in un bicchiere da 500 mL 200 mL della soluzione (2 moli L^{-1}) di potassio idrossido (KOH). Immergere il bicchiere in un bagno di ghiaccio. Quando la soluzione ha raggiunto la temperatura di circa 5°C, aggiungere lentamente, goccia a goccia, (0,5 mL minuto^{-1}), agitando con una bacchetta di vetro, 8 mL di bromo (Br_2)
  La soluzione viene preparata immediatamente prima di venire utilizzata.
- **Soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di potassio cloruro**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 3500 mL di H_2O, 37,3 g di potassio cloruro.
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di acido fluoridrico e (1 mole · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Trasferire con cautela in un matraccio di materiale plastico graduato da 2000 mL, contenente circa 1000 mL di H_2O, 167 mL di acido cloridrico (HCl) [37 % (ρ = 1,186)] e 325 mL di acido fluoridrico (HF) [50 % (ρ = 1,155)].
  Mescolare e, dopo raffeddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (300 g · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 300 g di sodio idrossido (NaOH). Dopo solubilizzazione del reagente, raffreddare a temperatura ambiente e portare a volume con H_2O.
- **Indicatore per titolazione acido:base**
  Sciogliere in etanolo, in matraccio tarato da 100 mL, 99 mg di verde di bromocresolo ($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) e 66 mg di rosso di metile ($C_{15}H_{15}N_3O2$).
- **Soluzione (0,0025 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 100 mL, 5 mL di soluzione a titolo noto pronta per l'uso del commercio (0,5 moli · L^{-1}) di acido solforico (H_2SO_4).
- **Soluzione (30 g · L^{-1}) di acido borico + indicatore**
  Trasferire 30 g di acido borico (H_3BO_3) in bicchiere da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O. Portare all'ebollizione ed agitare per facilitare la solubilizzazione dell'acido borico.
  Dopo raffreddamento, trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere 10 mL dell'indicatore per la titolazione acido:base e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (20 g · L^{-1}) di acido borico**
  Trasferire 20 g di acido borico (H_3BO_3) in bicchiere da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O. Portare all'ebollizione ed agitare per facilitare la solubilizzazione dell'acido borico.

Dopo raffreddamento, trasferire la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- forno a microonde (potenza 600W) con dispositivi di chiusura e programmazione operativa;
- tubi di digestione in vetro Corex da 150 mL;
- agitatore rotante a 40 giri · minuto^{-1} o agitatore oscillante a 120 ÷140 cicli · minuto^{-1};
- apparecchio per distillazione secondo Kjeldhal (Figura 1, Metodo XIV.3);
- centrifuga;
- sistema automatico per titolazione potenziometrica, completo di titolatore, pH-metro standard, dispositivo di titolazione, buretta a riempimento automatico;
- micro-buretta di precisione graduata con intervalli di 0,01 ml.

4. Procedimento

4.1. Ossidazione dell'azoto organico

Operando in doppio, trasferire 2 g del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,2 mm, in tubo di digestione in vetro Corex. Aggiungere 20 mL della soluzione di potassio ipobromito, agitare facendo ruotare il tubo, coprire con vetro da orologio e lasciare a riposo per 2 ore. Successivamente, aggiungere 40 mL di H_2O, chiudere i tubi di digestione, sistemarli nel forno a microonde e impostare il seguente ciclo operativo:

1° step 5 minuti a 540 W

2° step 2 minuti a 480 W

Al termine del ciclo, aggiungere 20 mL di acqua distillata. Lasciare i campioni sotto cappa per 16 ore. Successivamente, centrifugare per 10 minuti a 5000 giri minuto^{-1}, eliminare la soluzione di potassio ipobromito e lavare due volte il residuo con 50 mL della soluzione (0,5 moli L^{-1}) di potassio cloruro (KCl). Trasferire con accuratezza in capsule di porcellana i campioni di suolo lavati ed essiccarli in stufa a 40-50°C. Dopo essiccamento, macinarli finemente in mortaio di agata e riunirli in un unico campione.

4.2. Estrazione degli ioni ammonio fissati

Trasferire 1 g del campione così trattato in contenitore di materiale plastico fornito di tappo. Aggiungere 20 mL della soluzione (5 moli L^{-1}) di acido fluoridrico e (1 mole L^{-1}) di acido cloridrico. Attendere che sia cessato lo sviluppo della CO_2, chiudere il contenitore e tenere in agitazione per 16 ore. Trasferire, quindi, il campione nel pallone A dell'apparecchio per distillazione secondo Kjeldahl (Figura.1, Metodo XIV.3). Proseguire come descritto al paragrafo 4.1. del Metodo XIV.3, raccogliendo il distillato in soluzione di acido borico.
La prova in bianco viene effettuata con le stesse modalità operative utilizzando 20 mL della soluzione (5 moli L^{-1}) di acido fluoridrico e (1 mole L^{-1}) di acido cloridrico.

4.3. Titolazione con sistema automatico per titolazione potenziometrica

Titolare il distillato, raccolto in 5 mL della soluzione (20 g · L^{-1}) di acido borico con la soluzione (0,0025 moli L^{-1}) di acido solforico La titolazione automatica viene eseguita impostando il programma di titolazione a punto finale di pH. Il punto finale è il valore di pH dell'acido borico e viene impostato ogni volta che si prepara una nuova soluzione. 1 ml di tale acido equivale a 70 mg di N-NH_4.

4.4. Titolazione della soluzione di acido borico + indicatore.

Utilizzando una micro-buretta, titolare il distillato, raccolto in 5 ml di soluzione (30 g L^{-1}) di acido borico+indicatore con la soluzione (0,0025 moli · L^{-1}) di acido solforico fino al viraggio del colore da verde a rosa.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto dell'azoto ammoniacale non scambiabile viene espresso in mg · kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (A - B) \cdot T$$

dove

C = contenuto dell'azoto ammoniacale non scambiabile, espresso in mg kg^{-1}
A = volume della soluzione (0,0025 moli L^{-1}) di acido solforico utilizzata per titolare il distillato del campione, espresso in millilitri
B = volume della soluzione (0,0025 moli L^{-1}) di acido solforico utilizzata per titolare il distillato della prova in bianco, espresso in millilitri
T = fattore di conversione, per la soluzione (0,0025 moli · L^{-1}) di acido solforico corrisponde a 70 μg N mL^{-1}.

Note

I cicli riportati in 5.2 si riferiscono a 6 tubi corex per carosello. Le analisi vengono eseguite solitamente in triplo e ogni set di analisi prevede minimo tre prove bianche. Il bianco, che viene sottratto ai valori di ammonio fissato trovati, dopo titolazione è costituito da 20 ml della miscela HF:HCl.

XV - FOSFORO

Metodo XV.1
DETERMINAZIONE DEL FOSFORO TOTALE

1. Principio

Il campione viene trattato con acido solforico, perossido di idrogeno e acido fluoridrico. Il contenuto di fosforo è determinato per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

2. Reagenti

- **Acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1, 835)]**
- **Perossido di idrogeno (H_2O_2) [30 % m/m (ρ = 1,122)]**
- **Acido fluoridrico (HF) [50% (ρ = 1,155)]**
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 g di sodio idrossido (NaOH).
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,25%) di p-nitrofenolo**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,25 g di p-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, lentamente, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 140 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) $C_4H_4O_6$ · ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.
  Preparare la soluzione al momento dell'uso.
- **Soluzione (0,8 moli · L^{-1}) di acido borico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 50 g di acido borico (H_3BO_3)
  Portare a volume con H_2O.
- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3938 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo.

Portare a volume con H_2O.
In questa soluzione la concentrazione del fosforo è di 10 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- bicchieri di PTFE (Teflon) da 100 mL;
- piastra riscaldante;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Trattamento acido

Trasferire 0,5 g del campione di terra fine, setacciata a 0,2 mm, in bicchiere di PTFE (Teflon) da 100 mL.
Aggiungere 5 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1, 835)] e agitare lentamente per portare in sospensione le particelle di suolo aderenti al fondo del bicchiere.
Operando sotto cappa, aggiungere, in quantità successive di 0,5 mL, 3 mL di idrogeno perossido (H_2O_2). Agitare bene dopo ogni aggiunta di H_2O_2 per facilitare la reazione di ossidazione. Evitare la fuoriuscita di schiuma, possibile, in particolare, nel caso di campioni di suolo caratterizzati da elevato contenuto di sostanza organica.
Dopo qualche tempo, utilizzando pipetta di polipropilene, aggiungere, in quantità successive da 0,5 mL, 1 mL di acido fluoridrico.
Mescolare e, per eliminare l'eccesso di H_2O_2, tenere il bicchiere su piastra preriscaldata a 150°C per 10 - 12 minuti.
Dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente il contenuto del bicchiere in matraccio tarato da 50 mL (V_1)
Portare a volume con H_2O, omogeneizzare e filtrare per carta Whatman® n° 42.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 µg di P. Aggiungere 5 gocce della soluzione di p-nitrofenolo e, goccia a goccia, una quantità della soluzione (5 moli L^{-1}) di NaOH sufficiente a far virare al giallo il colore dell'indicatore.
Se necessario, per eliminare le interferenze dello ione fluoruro, aggiungere 15 mL di soluzione (0,8 moli · L^{-1}) di acido borico.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

4.3. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL della soluzione standard diluita (10 mg L^{-1}) di fosforo. Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle sei soluzioni la concentrazione del fosforo è, rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mg L^{-1}.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reattivi esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo totale viene espresso in mg kg^{-1}, con una cifra decimale.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (A-B) \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{50}{M}$$

dove

C = contenuto di fosforo totale nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}
A = concentrazione di fosforo nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione di fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
V_1= volume dell'estratto acido (50 mL)
V_2= volume della soluzione del campione utilizzata per la determinazione colorimetrica
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

L'impiego di campione di suolo setacciato a 0,2 mm facilita il trattamento con H_2SO_4 - H_2O_2 - HF e consente una migliore riproducibilità dei risultati.
Le quantità di fosforo totale nel suolo determinate con i metodi che utilizzano il trattamento con acido perclorico (Jackson, 1958) e l'ossidazione con sodio ipobromito seguita da solubilizzazione in acido solforico diluito (Dick e Tabatabai, 1977) risultano inferiori a quelle accertate con il metodo descritto (Bowman, 1988).
L'impiego dell'acido ascorbico come agente riducente (Murphy e Riley, 1962) presenta il vantaggio, rispetto alla utilizzazione dello stagno cloruro (oso) (Jackson, 1958), di una più lunga stabilità del colore blu (oltre 24 ore) e di una maggiore tolleranza ad elevate concentrazioni di sali e di Fe^{3+} (oltre 2,5 mg L^{-1}).
Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.

7. Bibliografia

Bowman R. A. 1988. A rapid method to determine total phosphorus in soils. Soil Sci Soc. Am. J. 52: 1301-1304.

Dick W. A, Tabatabai M. A. 1977. An alkaline oxidation method for determination of total phosphorus in soils. Soil Sci Soc. Am. J. 41: 511-514.

Jackson M. L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.

Murphy J., Riley H. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phpsphorus in natural waters. Anal.Chem. Acta. 27: 31-36.

Metodo XV.2
DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ORGANICO

1. Principio

Il contenuto di fosforo organico (P_o) viene accertato sottraendo dalla quantità di fosforo estratta con acido solforico da un campione di suolo trattato termicamente (P_t) la quantità estratta, sempre con acido solforico, da un campione non trattato termicamente (P_n).
Il contenuto di fosforo è determinata per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

2. Reagenti

- **Soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, lentamente, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 27,8 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 g di sodio idrossido (NaOH).
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,25%) di p-nitrofenolo**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,25 g di p-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, lentamente, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 140 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) $C_4H_4O_6$ ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.
  Preparare la soluzione al momento dell'uso.
- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3937 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione (1000 mg · L^{-1}) di fosforo.
  Portare a volume con H_2O.

In questa soluzione la concentrazione di fosforo è di 10 mg · L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- capsule di porcellana a fondo tondo (Ø = 13 cm);
- forno a muffola;
- centrifuga a 3000 giri · $minuto^{-1}$;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- piastra riscaldante;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Trattamento termico

Trasferire in capsula di porcellana 2 g del campione di terra fine, setacciata a 0,2 mm.
Inserire la capsula in forno a muffola freddo. Portare la temperatura a 550°C e protrarre il riscaldamento per 1 ora.

4.2. Estrazione acida

Dopo raffreddamento, trasferire il campione trattato termicamente in un tubo da centrifuga da 100 mL. Trasferire in un altro tubo da centrifuga da 100 mL 2 g del campione di terra fine , setacciato a 0,2 mm.
Aggiungere a ciascun tubo da centrifuga 50 mL della soluzione (0,5 moli L^{-1}) di acido solforico e, dopo aver tenuto in agitazione per 16 ore, centrifugare.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.3. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 μg di P. Aggiungere 5 gocce della soluzione di p-nitrofenolo e, goccia a goccia, una quantità della soluzione (5 moli · L^{-1}) di NaOH sufficiente a far virare al giallo il colore dell'indicatore.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

4.4. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10, 15, 20, 25 mL della soluzione (10 mg · L^{-1}) standard diluita di fosforo. Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle sei soluzioni, la concentrazione del fosforo è , rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4, e 5 mg L^{-1}
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo estratto dal campione di suolo trattato (P_t) e non trattato (P_n) termicamente viene espresso in mg · kg^{-1}, con una cifra decimale.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (A\text{-}B) \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{50}{M}$$

dove

C = contenuto di fosforo organico nel campione di suolo trattato (P_t) e non trattato (P_n) termicamente, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione di fosforo nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione di fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
V_1= volume dell'estratto acido (50 mL)
V_2= volume della soluzione del campione utilizzata per la determinazione colorimetrica.
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi

da cui

$$P_o = P_t - P_n$$

6. Note

Il trattamento termico a 550°C può portare a sovrastimare il contenuto di P organico sia per l'incrementata solubilità dei fosfati di ferro e alluminio sia perché viene determinato come P organico il fosfato legato alla sostanza organica con ponti di Fe e Al.
Cause di sottostima possono essere, invece, l'incompleta idrolisi di composti quali l'inositolfosfato e l'RNA e le perdite per volatilizzazione che risultano particolarmente significative per le torbe.
Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.

7. Bibliografia

Saunders W.M., Williams E.G. 1955. Observations on the determination of organic phosphorus in soils. J.Soil Sci. 6: 254-267.

Walker T.W., Adams A. F.R. 1958. Studies on soil organic matter. I: Influence of phosphorus content of parent material on accumulation of carbon, sulphur and organic phosphorus in grassland soils. Soil Sci. 85: 307-318.

METODO XV.3
DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ASSIMILABILE (METODO OLSEN)

1. Principio

Il metodo è applicabile sia ai suoli acidi che a quelli caratterizzati dalla presenza di calcio carbonato.
La presenza nella soluzione di sodio bicarbonato di ioni carbonato e ossidrile abbassa l'attività di Ca^{2+} e di Al^{3+} con conseguente incremento della solubilità del fosforo (P).
Nei suoli calcarei, l'aumentata solubilità del calcio fosfato deriva dalla diminuzione della concentrazione del calcio dovuta all'elevata presenza di ioni carbonato ed alla conseguente precipitazione di $CaCO_3$.
Nei suoli acidi o neutri, la solubilità dei fosfati di alluminio e di ferro viene incrementata dall'aumento della concentrazione degli ioni ossidrile che induce diminuzione della concentrazione di Al^{3+}, con formazione di ioni alluminato, e di Fe^{3+}, con precipitazione di ossidi.
Deve essere tenuto presente, altresì, che, a pH elevato, l'aumento delle cariche negative e/o la diminuzione dei siti di adsorbimento sulle superfici degli ossidi di alluminio e di ferro può portare al desorbimento del fosforo fissato.
Il contenuto di fosforo viene determinato per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

2. Reagenti

- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 140 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ= 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1 mole · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di sodio idrossido (NaOH).
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di sodio bicarbonato**
  Sciogliere in un bicchiere, contenente circa 900 mL di H_2O, 42 g di sodio bicarbonato ($NaHCO_3$).
  Aggiungendo goccia a goccia la soluzione (1 mole L^{-1}) di sodio idrossido, portare il pH al valore di 8,5.
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
  Per evitare il contatto diretto della soluzione con l'aria atmosferica, aggiungere uno strato di olio minerale.
- **Carbone attivo**
  E' opportuno controllare la purezza di questo reagente effettuando un'estrazione con la soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di sodio bicarbonato. In presenza di fosforo, lavare più volte con la stessa soluzione fino a livelli di P non rilevabili per spettrofotometria.
- **Soluzione (0,25%) di *p*-nitrofenolo**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,25 g di *p*-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$).
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) $C_4H_4O_6$ ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.

- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.
  Preparare la soluzione al momento dell'uso.
- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3938 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di fosforo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del fosforo è di 10 mg · L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- pH-metro con compensatore della temperatura, elettrodo di vetro con elettrodo di riferimento o elettrodi combinati;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- filtri a membrana da 0,45 µm;
- spèttrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Estrazione

Trasferire 2 g del campione di terra fine in matraccio conico di Erlenmeyer o in contenitore di materiale plastico da 125 mL. Aggiungere 0,5 g di carbone attivo e 40 mL (V_1) della soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di sodio bicarbonato a pH 8,5. Tenere in agitazione per 30 minuti e passare più volte per carta Whatman® n°42 raccogliendo il filtrato in contenitore di materiale plastico munito di tappo..
Se necessario, passare per filtro a membrana da 0,45 µm.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 µg di P. Aggiungere 5 gocce della soluzione di *p*-nitrofenolo e, goccia a goccia, una quantità della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico sufficiente a far virare al giallo il colore dell'indicatore.
Le gocce di acido solforico devono essere fatte scorrere lungo le pareti interne del matraccio tarato per evitare rapido sviluppo di CO_2 e conseguenti perdite della soluzione.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

4.3. Curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL della soluzione standard diluita (10 mg · L^{-1}) di fosforo.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle sei soluzioni, la concentrazione del fosforo è, rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mg L^{-1}.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo estratto con soluzione di sodio bicarbonato dal campione di suolo viene espresso in mg kg^{-1}, senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (A-B) \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{50}{M}$$

dove

C = contenuto di fosforo assimilabile presente nel suolo, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione di fosforo nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione di fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
V_1 = volume dell'estratto (40 mL)
V_2 = volume della soluzione del campione utilizzata per la determinazione colorimetrica
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.

7. Bibliografia

Olsen S. R., Cole C.V., Watanabe F. S., Dean L. A. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA circular 939. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.

Metodo XV.4

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ASSIMILABILE (METODO BRAY E KURTZ)

1. Principio

Il metodo (Bray e Kurtz, 1945) si basa sulla rimozione selettiva del fosforo legato al ferro ed all'alluminio per complessazione di questi ioni con ammonio fluoruro. Il fluoruro riesce anche a prevenire il riadsorbimento sui colloidi del suolo del fosforo estratto.
Il contenuto del fosforo viene determinata per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

2. Reagenti

- **Soluzione (1 moli · L^{-1}) di ammonio fluoruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 37,04 g di ammonio fluoruro (NH_4F). Portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in un contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di acido cloridrico**
  Aggiungere, con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 435 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ=1,186)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,03 moli·L^{-1}) di ammonio fluoruro e (0,025 moli·L^{-1}) di acido cloridrico**
  Prelevare e trasferire, in successione, in matraccio tarato da 1000 mL 30 mL della soluzione (1 moli · L^{-1}) di ammonio fluoruro e 5 mL della soluzione (5 moli·L^{-1}) di acido cloridrico. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 140 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) $C_4H_4O_6$ ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.
  Preparare la soluzione al momento dell'uso.
- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1mg di Sb mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3938 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O.

- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard (1000 mg L^{-1}) di fosforo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del fosforo è di 10 mg $\cdot L^{-1}$.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- contenitori in materiale plastico muniti di tappo;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli minuto^{-1};
- centrifuga;
- spettrofotometro;
- cronometro.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della soluzione

Trasferire 5 g del campione di terra fine in tubo da centrifuga da 250 mL. Aggiungere 50 mL (V_1) di soluzione (0,03 moli $\cdot L^{-1}$) di ammonio fluoruro e (0,025 moli $\cdot L^{-1}$) di acido cloridrico. Agitare per un minuto esatto, controllando con il cronometro. Centrifugare immediatamente e trasferire il surnatante in contenitore di materiale plastico munito di tappo.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 μg di P.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

4.3. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10, 15, 20, 25 mL della soluzione (10 mg L^{-1}) standard diluita di fosforo.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle sei soluzioni, la concentrazione del fosforo è , rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4, e 5 mg L^{-1}.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reattivi esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo assimilabile viene espresso in mg $\cdot kg^{-1}$, senza cifre decimali.
Per i calcoli viene utilizzata l'espressione:

$$C = (A-B) \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{50}{M}$$

dove

C = contenuto del fosforo assimilabile nel suolo, espresso mg · kg^{-1}
A = concentrazione del fosforo nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione del fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
V_1 = volume dell'estratto (50 mL)
V_2 = volume della soluzione del campione utilizzata per la determinazione colorimetrica
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Il metodo non è utilizzabile per i suoli calcarei sia per la neutralizzazione del sistema da parte dei calcio o magnesio carbonati presenti sia per la formazione di CaF_2 che reagisce con il fosfato estratto con formazione di precipitati secondari
Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.

7. Bibliografia

Bray R.H., Kurz L.T. 1945. Determination of total organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci. 59: 39-45.

Metodo XV.5

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ESTRAIBILE CON AMMONIO BICARBONATO-ACIDO DIETILENTRIAMMINOPENTACETICO

1. Principio

Il metodo consente di estrarre simultaneamente P, K, Fe, Mn, Cu e Zn. L'acido dietilentriamminopentacetico (DTPA) complessa i microelementi, lo ione ammonio scambia lo ione potassio mentre lo ione bicarbonato e lo ione ossidrile portano in soluzione il fosforo. Il contenuto di fosforo è determinato per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

2. Reagenti

- **Soluzione (1,0 moli · L^{-1}) di ammonio bicarbonato e (0,005 moli · L^{-1}) di DTPA**
  Sciogliere in bicchiere da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 1,97 g di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA). Aggiungere 79,06 g di ammonio bicarbonato (NH_4HCO_3) e agitare fino a completa solubilizzazione dei reagenti. Portare il valore di pH a 7,6±0,1 per aggiunta di quantità opportune delle soluzioni diluite di NH_4OH o HCl . Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,25%) di p-nitrofenolo**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,25 g di p-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, lentamente, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 139 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ = 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) · $C_4H_4O_6$ ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.
  Preparare la soluzione al momento dell'uso.
- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3938 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo.
  Portare a volume con H_2O.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune

In particolare:

- pH-metro con compensatore della temperatura, elettrodo di vetro con elettrodo di riferimento o elettrodi combinati;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Estrazione

Trasferire 10 g del campione di terra fine in un matraccio conico di Erlenmeyer o in un contenitore di materiale plastico da 250 mL. Aggiungere 20 mL della soluzione (1,0 moli · L^{-1}) di ammonio bicarbonato e (0,005 moli · L^{-1}) di DTPA (V_1). Tenere in agitazione per 15 minuti, lasciando il contenitore aperto, e passare immediatamente per filtro Whatman® n° 42 raccogliendo il filtrato in contenitore di materiale plastico munito di tappo.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 µg di P. Aggiungere 5 gocce della soluzione di p-nitrofenolo e, goccia a goccia, una quantità della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico fino a scomparsa del colore giallo dell'indicatore.

Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.

Portare a volume con H_2O.

Dopo 60 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro una prova in bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

Se necessario, diluire con la soluzione (1,0 moli · L^{-1}) di ammonio bicarbonato e (0,005 moli · L^{-1}) di DTPA.

4.3. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL, 0, 5, 10, 15, 20, e 25 mL della soluzione standard diluita (10 mg · L^{-1}) di fosforo.

Portare a volume con H_2O.

In ciascuna delle sei soluzioni la concentrazione del fosforo è, rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mg · L^{-1}.

Dopo 60 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro una prova in bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo viene espresso in mg kg^{-1}, senza cifre decimali.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = (A-B) \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{50}{M}$$

dove

C = contenuto di fosforo disponibile nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}

A = concentrazione di fosforo nella soluzione del campione, espressa in mg · L^{-1}

B = concentrazione di fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}

V_1 = volume dell'estratto (20 mL)
V_2= volume del filtrato utilizzato per la determinazione colorimetrica
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.

7. Bibliografia

Soltanpour P. N., Schwab A.P. 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 8: 195-207.

Metodo XV.6

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ESTRAIBILE CON CARTA DA FILTRO IMPREGNATA CON OSSIDO DI FERRO

1. Principio

Gli ossidi di ferro, depositati su carta da filtro che fa da supporto, sono caratterizzati dalla presenza di un elevato numero di siti di scambio in grado di adsorbire ioni fosfato. In tal modo, viene nettamente favorita la reazione di desorbimento degli ioni fosfato dal suolo. Gli ossidi di ferro vengono solubilizzati in acido solforico ed il contenuto di fosforo è determinato per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

2. Reagenti

- **Soluzione (0,6 moli · L^{-1}) di ferro (III) cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 162 g di cloruro ferrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Portare a volume con acqua.
- **Soluzione (2,7 moli · L^{-1}) di ammonio idrossido**
  Aggiungere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 400 mL di H_2O, 365 mL di soluzione di ammonio idrossido (NH_4OH) [30 % ($\rho = 0,892$)].
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,005 moli · L^{-1}) di calcio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 0,735 g di calcio cloruro ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$).
  Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 140 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ=1,835).
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 11 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ=1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 g di sodio idrossido (NaOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,25%) di p-nitrofenolo**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,25 g di p-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$). Portare a volume con H_2O
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) · $C_4H_4O_6$ ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.

Preparare la soluzione al momento dell'uso.

- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3938 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del fosforo è di 10 mg · L^{-1}.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- carta da filtro Whatman n° 59;
- contenitori di materiale plastico da 125 mL;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli · $minuto^{-1}$;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Preparazione della carta da filtro impregnata con ossidi di ferro

Tenere per 2 ore nella soluzione (0,60 moli L^{-1}) di ferro (III) cloruro la carta da filtro Whatman n° 59, caratterizzata da basso tenore in ceneri e da opportuna durezza. Successivamente, rimuoverla e consentire, per 5 minuti, il drenaggio, a temperatura ambiente, della soluzione in eccesso.
Immergere, per 45 minuti, la carta da filtro nella soluzione (2,7 moli · L^{-1}) di ammonio idrossido, agitando i filtri con movimento costante per favorire una distribuzione uniforme degli ossidi di ferro. Lavare con H_2O e far asciugare a temperatura ambiente. Tagliare la carta in striscie (2 ·10 cm).

4.2. Estrazione

Trasferire 1 g del campione di terra fine in un contenitore di materiale plastico da 125 mL. Aggiungere 40 mL della soluzione (0,005 moli · L^{-1}) di calcio cloruro e cinque strisce di carta da filtro impregnate con ossidi di ferro. Tenere in agitazione per 24 ore. Successivamente, rimuovere le strisce di carta da filtro, lavarle con H_2O, allontanando tutto il materiale terroso ad esse aderenti, e trasferirle in altro contenitore di plastica da 125 mL. Aggiungere 40 mL della soluzione (0,2 mol · L^{-1}) di acido solforico e tenere in agitazione per 4 ore per solubilizzare gli ossidi di ferro. Decantare quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 100 mL (V_1). Lavare due volte le strisce con aliquote di 20 mL della soluzione (0,2 moli · L^{-1}) di acido solforico, che saranno aggiunte al matraccio da 100 mL.
Portare a volume con H_2O.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.3. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 µg di P. Aggiungere 5 gocce della soluzione di *p*-nitrofenolo e, goccia a goccia, una quantità della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico sufficiente a far virare al giallo il colore dell'indicatore.

Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

4.4. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL 0, 5, 10, 15, 20, 25 mL della soluzione (10 mg L^{-1}) standard diluita di fosforo.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle sei soluzioni, la concentrazione del fosforo è , rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4, e 5 mg L^{-1}
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reattivi esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo viene espresso in in mg · kg^{-1}, senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C = (A-B) \cdot \frac{V_1}{V_2} \frac{50}{M}$$

dove

C = contenuto di fosforo nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}
A = concentrazione di fosforo nella soluzione del suolo, espressa in mg · L^{-1}
B = concentrazione di fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
V_1 = volume dell'estratto (100 mL)
V_2= volume della soluzione utilizzato per la determinazione colorimetrica
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.
Se si usa carta da filtro di tipo meno duro di quella suggerita, si possono avere notevoli errori dovuti all'effetto abrasivo delle particelle di suolo.

7. Bibliografia

Lin T., Ho S. and Huong K. 1991. The use of iron oxide-impregnated filter paper for the extraction of available phosphorus from Taiwan soils. Plant Soil. 133: 219-226

Menon R.G., Chien S.H. and Gadalla A.N. 1991. Comparison of Olsen and Pi soil tests for evaluating phosphorus bioavailability in a calcareous soil treated with single superphosphate and partially acidulated phosphate rock. Fert. Res. 29: 153-158

van der Zee S.E.A.T.M., Fokkink L.G.J. and van Riemsdijk W.H. 1985. A new technique for assesment of reversibility adsorbed phosphate Soil Sci. Soc. Am. J. 51:599-604

Metodo XV.7

DETERMINAZIONE DELL'ADSORBIMENTO FOSFATICO

1. Principio

Il campione di suolo è trattato con una quantità definita di soluzione di potassio di idrogeno fosfato a pH 4,6. Il contenuto di fosforo che rimane in soluzione viene determinato per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico. La quantità di fosforo adsorbita è calcolata per differenza.

2. Reagenti

- **Soluzione (1000 mg · L^{-1}) di potassio diidrogeno fosfato a pH 4,6**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 800 mL di H_2O, 4,3937 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) e 16,4 g di sodio acetato (CH_3COONa).
  Aggiungere 11,5 mL di acido acetico glaciale (CH_3COOH).
  Il pH dovrebbe risultare uguale a 4,6±0,1.
- **Soluzione (5 moli · L^{-1}) di sodio idrossido**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 200 g di sodio idrossido (NaOH). Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico**
  Aggiungere, con cautela, in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di H_2O, 140 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% (ρ= 1,835)].
  Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,25%) di *p*-nitrofenolo**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,25 g di *p*-nitrofenolo ($NO_2C_6H_4OH$).
- **Soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 40 g di ammonio molibdato [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$]. Portare a volume con H_2O.
  Conservare la soluzione in recipiente di vetro scuro.
- **Soluzione (1 mg di Sb · mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 0,2728 g di antimonio potassio tartrato [(K(SbO) $C_4H_4O_6$ ½ H_2O]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (0,1 moli · L^{-1}) di acido ascorbico**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 100 mL, 1,76 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a volume con H_2O.
  Preparare la soluzione al momento dell'uso.
- **Reagente solfomolibdico**
  Mescolare, al momento dell'uso, 50 mL della soluzione (2,5 moli · L^{-1}) di acido solforico, 15 mL della soluzione (40 g · L^{-1}) di ammonio molibdato, 30 mL della soluzione (0,1 moli L^{-1}) di acido ascorbico e 5 mL della soluzione (1mg di Sb mL^{-1}) di antimonio potassio tartrato.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di fosforo (P)**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 4,3938 g di potassio diidrogeno fosfato (KH_2PO_4) essiccato in stufa a 40°C.
  Dopo solubilizzazione del sale, portare a volume con H_2O.

- **Soluzione standard diluita di fosforo (P)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL 10 mL della soluzione (1000 mg L^{-1}) di fosforo.
  Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione del fosforo è di 10 mg · L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune
In particolare:
- pH-metro con compensatore della temperatura, elettrodo di vetro con elettrodo di riferimento o elettrodi combinati;
- tubi da centrifuga da 250 mL muniti di tappo;
- agitatore oscillante a 120÷140 cicli · minuto^{-1};
- centrifuga;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Adsorbimento del fosfato

Trasferire in un tubo da centrifuga da 250 mL 5 g del campione di terra fine. Aggiungere 25 mL (V_1) di soluzione (1000 mg · L^{-1}) di potassio diidrogeno fosfato a pH 4,6 ed alcune gocce di cloroformio per inibire l'attività microbica. Tenere in agitazione per 16 ore a 25°C e centrifugare. Decantare il surnatante in un contenitore di materiale plastico.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione colorimetrica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire, in matraccio tarato da 50 mL, una aliquota della soluzione limpida (V_2) contenente da 2 a 40 μg di P. Aggiungere 5 gocce della soluzione di p-nitrofenolo e, goccia a goccia, una quantità della soluzione (5 moli L^{-1}) di NaOH sufficiente a far virare al giallo il colore dell'indicatore.
Diluire a circa 25 mL con H_2O e aggiungere 8 mL del reagente solfomolibdico.
Portare a volume con H_2O.
Dopo 10 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

4.3. Preparazione della curva di taratura

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 50 mL, 0, 5, 10, 15, 20, e 25 mL della soluzione standard diluita (10 mg · L^{-1}) di fosforo.
Portare a volume con H_2O.
In ciascuna delle sei soluzioni la concentrazione del fosforo è, rispettivamente, di 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mg · L^{-1}
Dopo 60 minuti leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 882 nm contro una prova in bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto di fosforo adsorbito dal campione di suolo viene espresso in mg kg^{-1}.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$P_{ads} = 5000 - \left[(A - B) \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{50}{M} \right]$$

dove

P_{ads} = capacità di adsorbimento fosfatico, espressa in mg kg^{-1}
5000 = quantità di fosforo aggiunta, espressa in mg · kg^{-1}
A = concentrazione di fosforo nella soluzione del suolo, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione di fosforo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
V_1= volume dell'estratto (25 mL)
V_2 = volume della soluzione utilizzato per la colorazione colorimetrica
M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

6. Note

Tutti i prodotti utilizzati devono essere privi di silicio, tenuto conto della reattività di questo elemento con il reagente solfomolibdico.
Per lo stesso motivo, è preferibile utilizzare acqua distillata dal momento che l'acqua deionizzata può contenere silice.

7. Bibliografia

Blakemore, L. C., Searle P. L., Daly B. K. 1987. Methods for Chemical Analysis of Soils. N.Z. Soil Bureau Sci. Rep. 80. Soil Bureau, Lower Hutt. New Zealand.

Buurman, P., van Lagen, B., Velthorst E. J. 1996. Manual for Soil and Water Analysis. Backhuys Publishers Leiden, The Netherlands.

XVI - BORO

Metodo XVI.1

DETERMINAZIONE DEL BORO SOLUBILE CON IL METODO ALL'AZOMETINA-H

1. Principio

Il boro viene estratto trattando a caldo con soluzione acquosa diluita di calcio cloruro un campione di suolo (rapporto 2:1). Il contenuto dell'elemento viene determinato per via spettrofotometrica con il metodo all'Azometina-H.

2. Reagenti

- **Soluzione estraente (0,01 moli · L^{-1}) di calcio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,47 g di calcio cloruro ($CaCl_2$ $2H_2O$). Portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione diluita (100 mL · L^{-1}) di acido acetico**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 100 mL di acido acetico glaciale [CH_3COOH (ρ = 1.050)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione tampone**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente 700 mL della soluzione diluita (100 mL L^{-1}) di acido acetico, 280 g di ammonio acetato (CH_3COONH_4), 20 g di potassio acetato (CH_3COOK), 4 g del sale bisodico dell'acido nitrilotriacetico $(HO_2CCH_2)N(CH_2CO_2Na)_2$ $2H_2O$ e 20 g di acido etildiamminotetracetico (EDTA) $[CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$. Portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione di Azometina-H**
  Trasferire in bicchiere di materiale plastico, contenente 50 mL di H_2O, 1 g di Azometina-H ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$), 2,20 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Aggiungere 50 mL della soluzione tampone e, dopo completa solubilizzazione, trasferire quantitativamente in un matraccio tarato da 250 mL. Portare a volume con soluzione tampone. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico in frigorifero. La soluzione è stabile per 3-4 giorni.
- **Soluzione standard (100 mg · L^{-1}) di boro**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 0,5716 g di acido borico (H_3BO_3). Dopo completa solubilizzazione, portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione standard diluita (10 mg · L^{-1}) di boro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL, 50 mL della soluzione standard (100 mg L^{-1}) di boro e portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzioni standard di lavoro di boro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 100 mL 0, 1, 2, 3, 4 mL della soluzione standard diluita (10 mg · L^{-1}) di boro. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione del boro è, rispettivamente, di 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 mg L^{-1}. Conservare le soluzioni in contenitori di materiale plastico.
- **Carbone attivo**

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- vetreria esente da boro;
- matracci conici di Erlenmeyer da 250 mL con collo a smerigliatura normalizzata e - refrigeranti a ricadere;
- piastra elettrica riscaldante;
- imbuti di Buchner (Ø = 100 mm);
- contenitori di materiale plastico per lo stoccaggio delle soluzioni e dei campioni;
- pompa a vuoto;
- spettrofotometro.

4. Procedimento

4.1. Estrazione

Trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL 50 g di terra fine. Aggiungere 100 mL della soluzione estraente (0,01 moli L^{-1}) di calcio cloruro e 2 - 3 g di carbone attivo, tappare la beuta con il refrigerante a ricadere e riscaldare all'ebollizione su piastra elettrica. Mantenere l'ebollizione per 5 minuti. Dopo raffreddamento, passare per filtro di carta (Whatman ® n° 40) su imbuto di Buchner. Trasferire l'estratto in un contenitore di materiale plastico.
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione spettrofotometrica

Prelevare con pipetta di precisione e trasferire in matraccio di materiale plastico 2 mL dell'estratto limpido. Aggiungere 5 mL della soluzione di Azometina-H e agitare. Lasciare reagire per 2 ore a temperatura ambiente, agitando di tanto in tanto.
Leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 420 nm contro un bianco che contenga tutti i reattivi, esclusa la soluzione di boro.
Se necessario diluire con H_2O.

4.3. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura 2 mL di ciascuna delle soluzioni standard di lavoro di boro.

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di boro solubile si esprime in mg kg^{-1} suolo con due cifre decimali.
Effettuare i calcoli secondo la seguente espressione

$$C_B = (A - B) \quad 1/D \quad 100 \text{ mL di estratto}/50 \text{ g di suolo} = (A - B) \quad 1/D \cdot 2$$

dove

C_B = contenuto di boro solubile nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}
A = concentrazione di boro nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione di boro nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = diluizione = (volume dell'estratto)/(volume dell'estratto + volume di H_2O)

7. Note

Anche se questa procedura non presenta particolari difficoltà dal punto di vista operativo, sono necessarie alcune precisazioni per porre la giusta attenzione su alcuni passaggi che sembrano i più critici per la precisione del risultato dell'analisi.
Per ottenere risultati confrontabili, il tempo effettivo di ebollizione, secondo alcuni Autori (McGreenham et al, 1989), dovrebbe essere preciso e ben standardizzato per tutte le estrazioni. Gli stessi Autori suggeriscono un tempo netto di ebollizione di 7 minuti. Altri Autori (Jeffrey A.J. e McCallum L.E., 1988), invece, non hanno osservato una marcata influenza della durata dell'estrazione nell'intervallo 5-15 minuti e pertanto hanno suggerito di protrarre l'estrazione per 10 minuti.
La fase di filtrazione influisce notevolmente sulla ripetibilità dei risultati dell'analisi. Jeffrey e McCallum (1988), hanno trovato che la filtrazione a caldo senza il raffreddamento della soluzione determina un incremento della concentrazione di boro negli estratti dal 15 al 33 %. Questi risultati sono in accordo con i lavori di Wikner (1986) e di Mc Greenham et al. (1989). Pertanto, si suggerisce di filtrare la soluzione quando essa risulta ancora calda, precisamente dopo 10 minuti dalla rimozione dal riscaldatore. Parker and Gardner (1981) hanno accertato che, per ottenere una chiarificazione ottimale dell'estratto, la centrifugazione non è un processo indispensabile, mentre lo è la filtrazione.
I lavori di McGreenham et al., 1989 hanno dimostrato che il trattamento con il carbone decolorante determina una riduzione del contenuto del boro estratto per fenomeni di adsorbimento. Pertanto, deve essere minima la quantità di carbone attivo aggiunto durante l'estrazione.
Il vetro e, in particolare il vetro borosilicato (Pirex), può causare rilascio di boro sia durante la preparazione delle soluzioni che durante l'analisi. Anche in questo caso i pareri sono contrastanti: mentre alcuni Autori (Wikner, 1986) hanno evidenziato un rilascio sensibile, altri (Bingham, 1982) non hanno osservato particolari influenze causate dalla tipologia della vetreria. Si consiglia comunque, prima di iniziare una serie di analisi del boro, di lavare tutta la vetreria con acido cloridrico e di testare l'eventuale residuo rilascio di boro con un ciclo di prove in bianco. Anche l'acqua distillata adoperata per l'analisi, se preparata con distillatori in vetro Pirex o stoccata in contenitori di vetro, potrebbe contenere boro in quantità sufficiente ad influenzare i risultati delle analisi. Si raccomanda pertanto di controllare la qualità dell'acqua impiegata per la preparazione delle soluzioni e possibilmente di impiegare acqua distillata preparata con sistemi atti a ridurre le possibili contaminazioni.

8. Bibliografia

Bihgham F.T. 1982. Boron. *In*:) Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, 2nd ed., (A.L. Page et al., Ed.). Am. Soc. of Agronomy,
SSSA Madison, Wi., USA.

Jeffrey A.J. and McCallum L.E. 1988. Investigation of a hot 0.01 M $CaCl_2$ soil boron extraction procedure followed by ICP - AES analysis. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 19: 663-673.

McGreehan S.L., Topper K. and Naylor D.V. 1989. Sources of variation in hot water extraction and colorimetric determination of soil boron. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 20: 1777-1786.

Parker D.R. and Gardner E.H. 1981. The determination of hot-water-soluble boron in some acid Oregon soils using a modified Azomethine-H procedure. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 12: 1311-1322.

Wikner B. 1986. Pretreatment of plant and soil samples and problems in boron analysis. Part 2: Soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 17: 697-714.

Metodo XVI.2

DETERMINAZIONE DEL BORO SOLUBILE CON IL METODO ICP-AES.

1. Principio

Il metodo consiste nell' estrazione a caldo del boro dal suolo con soluzione acquosa diluita di calcio cloruro e nella successiva determinazione dell'elemento per spettrometria di emissione atomica al plasma (ICP-AES). Il boro viene determinato direttamente sugli estratti acquosi. Questa metodica viene attualmente considerata la migliore per la maggiore sensibilità e per i bassi limiti di rilevabilità ottenibili (Sah e Brown, 1997).

2. Reagenti

- **Soluzione estraente (0,01 moli · L^{-1}) di calcio cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 1000 mL, 1,47 g di calcio cloruro ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione standard (100 mg · L^{-1}) di boro**
  Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 0,5716 g di acido borico (H_3BO_3). Dopo completa solubilizzazione, portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzione standard diluita (10 mg · L^{-1}) di boro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL, 50 mL della soluzione standard (100 mg L^{-1}) di boro e portare a volume con H_2O. Conservare la soluzione in contenitore di materiale plastico.
- **Soluzioni standard di lavoro di boro**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in cinque matracci tarati da 100 mL 0, 1, 2, 3, 4 mL della soluzione standard diluita (10 mg L^{-1}) di boro. Portare a volume con H_2O. In ciascuna delle cinque soluzioni la concentrazione del boro è, rispettivamente, di 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 mg L^{-1}). Conservare le soluzioni in contenitori di materiale plastico.

3. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune.
In particolare:
- vetreria esente da boro;
- matracci conici di Erlenmeyer da 250 mL con collo a smerigliatura normalizzata e refrigeranti a ricadere;
- piastra elettrica riscaldante;
- imbuti di Buchner (Ø = 100 mm);
- contenitori di materiale plastico per lo stoccaggio delle soluzioni e dei campioni;
- pompa a vuoto;
- ICP - AES (27 MHz plasma) dotato di torcia assiale.

4. Procedimento

4.1. Estrazione

Trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL 50 g di terra fine. Aggiungere 100 mL della soluzione estraente (0,01 moli L^{-1}) di calcio cloruro, tappare la beuta con il refrigerante a ricadere e riscaldare all'ebollizione su piastra elettrica. Mantenere l'ebollizione per 5 minuti. Dopo raffreddamento, passare per filtro di carta (Whatman ® n° 40) su imbuto di Buchner. Trasferire l'estratto in un contenitore di materiale plastico.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Determinazione strumentale ICP - AES.

Determinare il contenuto di boro mediante ICP - AES alla lunghezza d'onda di 249,678 nm. Si suggeriscono i seguenti parametri operativi:

Potenza incidente	1,60 kW
Potenza riflessa	< 5 W
Flusso del gas Plasma	16 L minuto^{-1}
Flusso del gas nebulizzatore	0,45 L minuto^{-1}
Flusso del gas ausiliario	2 L minuto^{-1}
Altezza osservazione	14 mm

4.3. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura ciascuna delle soluzioni delle soluzioni standard di lavoro di boro.

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto di boro solubile si esprime in mg kg, con due cifre decimali.
Effettuare i calcoli secondo la seguente espressione:

$$C_B = (A - B) \quad 1/D \quad 100 \text{ mL di estratto}/50 \text{ g di suolo} = (A - B) \quad 1/D \quad 2$$

dove

C_B = contenuto di boro solubile nel suolo, espresso in mg kg^{-1}
A = concentrazione di boro nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione di boro nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg L^{-1}
D = diluizione = (volume dell'estratto)/(volume dell'estratto + volume di H_2O).

7. Note

Alla lunghezza d'onda consigliata è teoricamente possibile un'interferenza del ferro. In realtà, essendo generalmente basso il contenuto di Fe negli estratti acquosi, non si verificano interferenze significative alla lunghezza d'onda di 249,678. Nel caso di suoli acidi con elevato contenuto di ossidi di Fe, si consiglia di verificare la possibilità di tale interferenza misurando il boro anche alla lunghezza d'onda di 208,9 nm. Questa lunghezza d'onda, pur risultando di minore sensibilità nelle misure, è priva di interferenze spettrali da metalli (Jeffrey e McCallum, 1988). Interferenze ed effetti matrice da parte di K, P e Si possono verificarsi per alcuni suoli alle lunghezze d'onda di maggiore sensibilità. In caso di interferenze, la misura del B alle basse concentrazioni può essere effettuata solo dopo l'allontanamento del B dalla matrice, ad esempio mediante conversione a metossiborato gassoso (Sah e Brown, 1997).

8. Bibliografia

Jeffrey A.J. and McCallum L.E. 1988. Investigation of a hot 0.01 M $CaCl_2$ soil boron extraction procedure followed by ICP - AES analysis. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 19: 663-673.

Sah B. N., Brown P. H. 1997. Techniques for boron determination and their application to the analysis of plant and soil samples. Plant and Soil, 193: 15-33.

XVII - ZOLFO

Metodo XVII.1
DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO TOTALE

1. Principio

Il campione viene mineralizzato in forno a microonde, utilizzando una miscela acida (HCl-HF-HNO_3). Il contenuto di zolfo viene determinato per spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES). Con questa tecnica vengono accertate tutte le forme di zolfo presenti nel campione.

2. Reagenti

- **Acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]**
- **Acido fluoridrico (HF) [40% (ρ = 1,130)]**
- **Acido nitrico (HNO_3) [65% (ρ = 1,400)]**
- **Soluzione satura di acido borico**
  Trasferire in un bicchiere da 250 mL 10 g di acido borico (H_3BO_3), aggiungere 100 mL di acqua bidistillata. Riscaldare per favorire la solubilizzazione del reagente. Dopo raffreddamento, utilizzare la fase limpida.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di zolfo (S)**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL 5,436 g di potassio solfato (K_2SO_4). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di zolfo (S)**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 mL 50 mL della soluzione standard (1000 mg L^{-1}) di zolfo. Portare a volume con H_2O.
  In questa soluzione la concentrazione di zolfo è di 100 mg L^{-1}
- **Soluzioni standard di lavoro**
  La linearità di risposta all'ICP-AES dell'intensità di emissione rispetto alla concentrazione dell'analita è ampia. La concentrazione delle soluzioni standard di lavoro deve essere decisa in funzione della contenuto di zolfo presente nel campione. E' consigliabile utilizzare un valore di concentrazione leggermente superiore a quello accertato nel campione. Le soluzioni standard di lavoro si ottengono prelevando un'aliquota della soluzione standard diluita e portando a volume con il bianco analitico (paragrafo 4.2).

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- forno a microonde (potenza 600W) con controllo della pressione;
- tubi di digestione in PTFE;
- sistema di chiusura per i tubi di digestione in PTFE;
- ICP-AES.

4. Procedimento

4.1 Preparazione del campione per l'analisi

Trasferire in tubo da digestione 0,5 g del campione di terra fine secco all'aria e setacciato a 0,2 mm. Aggiungere 2 mL di acido fluoridrico (HF), 6 mL di acido cloridrico (HCl) e 2 mL di acido

nitrico (HNO_3) e lasciare a contatto per un'ora. Chiudere i tubi, sistemarli in forno a microonde e impostare il seguente ciclo:

Fase	1°	2°	3°
Potenza (%)	50	70	90
Pressione (psi)	40	70	150
Tempo (minuti)	5	5	10

Potenza massima 600 Watt.

Alla fine del ciclo, raffreddare i tubi con acqua fredda corrente, aprirli, aggiungere 12 mL della soluzione satura di acido borico (H_3BO_3) e richiuderli. Risistemare i tubi chiusi in forno a microonde e impostare il seguente ciclo:

Fase	1°	2°
Potenza (%)	60	80
Pressione (psi)	40	80
Tempo (minuti)	5	5

Potenza massima 600 Watt.

Alla fine del ciclo, raffreddare i tubi con acqua fredda corrente, aprirli, travasare il contenuto in matracci da 50 mL e portare a volume con H_2O. Passare per filtro di carta (Whatman® n° 42). La soluzione deve essere limpida.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2.Preparazione della curva di taratura

Preparare la curva di taratura utilizzando il bianco analitico e le soluzioni standard di lavoro. Operare sotto flusso di azoto per allontanare l'aria nella camera ottica. Eseguire le letture alla lunghezza d'onda di 180,676 nm.

5. Dosaggio

Effettuata la taratura con appropriate soluzioni standard, rilevare la concentrazione delle soluzioni eseguendo le letture all'ICP-AES.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto in zolfo si esprime in mg kg^{-1}, senza cifre decimali.

Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B)\ D\ V}{M}$$

dove

C = contenuto di zolfo nel suolo, in mg kg^{-1}

A = concentrazione di zolfo nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}

B = concentrazione di zolfo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}

V = volume finale della soluzione proveniente dalla mineralizzazione del campione di suolo, espresso in millilitri

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)

M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

7. Note

I cicli di mineralizzazione a microonde si riferiscono al carosello contenente 6 tubi di digestione, in quanto l'effetto delle microonde varia in funzione del numero di tubi presenti.

Metodo XVII.2
DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO DA SOLFATI

1. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dello zolfo da solfati con soluzione (0,5 moli · L^{-1}) di ammonio acetato e (0,25 moli L^{-1}) di acido acetico. Il contenuto di zolfo viene accertato indirettamente determinando per spettrofotometria in assorbimento atomico il bario dopo che lo ione SO_4^{2-}, previa aggiunta di $BaCl_2$, è stato precipitato come $BaSO_4$ e ridisciolto in una soluzione di $(NH_4)_4EDTA$.

2. Reagenti

- **Soluzione di ammonio acetato (0,5 moli · L^{-1}) e acido acetico (0,25 moli · L^{-1})**
  Prelevare e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 43 mL di acido acetico (CH_3COOH) [99,9% (ρ = 1,0499)]. Aggiungere 38 mL di ammonio idrossido (NH_4OH) [30% (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di bario cloruro**
  Sciogliere in H_2O, in matraccio tarato da 200 mL, 20 g di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione (1:1 v/v) di acido cloridrico**
  Trasferire in un matraccio tarato da 100 mL, contenente 30 mL di H_2O, 50 mL di acido cloridrico (HCl) [37% (ρ = 1,186)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H_2O.
- **Soluzione di ammonio etilendiamminotetracetato**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL, contenente 500 mL H_2O, 10 g di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) e 3,80 g di KCl. Aggiungere 50 mL di ammonio idrossido (NH_4OH) [30% (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione etanolo - H_2O**
  Trasferire in matraccio tarato da 500 mL 320 mL di etanolo (C_2H_5OH) al 95%. Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard (1000 mg · L^{-1}) di zolfo**
  Sciogliere in matraccio tarato da 1000 mL 5,436 g di potassio solfato (K_2SO_4). Portare a volume con H_2O.
- **Soluzione standard diluita di zolfo**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 1000 mL, contenente circa 500 mL di H_2O, 100 mL della soluzione standard (1000 mg L^{-1}) di zolfo Aggiungere 43 mL di acido acetico (CH_3COOH) [99,9% (ρ = 1,0499)] e 38 mL di ammonio idrossido (NH_4OH) [30% (ρ = 0,892)]. Portare a volume con H_2O.
  La concentrazione di zolfo in questa soluzione è di (100 mg L^{-1}).
- **Soluzioni standard di lavoro di zolfo**
  Prelevare con buretta di precisione e trasferire in sei matracci tarati da 500 mL 0, 10, 20, 30, 40, 50 mL della soluzione standard diluita (100 mg L^{-1}) di zolfo. Portare a volume con la soluzione di ammonio acetato (0,5 moli L^{-1}) e acido acetico (0,25 moli · L^{-1}).
  In ciascuna delle soluzioni la concentrazione di zolfo è pari rispettivamente a 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg L^{-1}

3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.
In particolare:
- tubi da centrifuga;

- agitatore a scosse (120÷140 scosse al minuto);
- agitatore a scosse in bagno termostatato;
- centrifuga;
- spettrofotometro in assorbimento atomico.

4. Procedimento

4.1. Estrazione

Trasferire 20 g del campione di terra fine in tubo da centrifuga da 100 mL. Aggiungere 50 mL della soluzione di ammonio acetato (0,5 moli L^{-1}) e acido acetico (0,25 moli · L^{-1}) e tenere in agitazione per 30 minuti. Successivamente, centrifugare a 9000 giri minuto^{-1} per 10 minuti e passare il surnatante per filtro di carta (Whatman® n° 42).
Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

4.2. Preparazione del campione

Trasferire in tubo da centrifuga da 50 mL 20 mL dell'estratto limpido e aggiungere 2 mL della soluzione di acido cloridrico. Tenere per 30 minuti il tubo da centrifuga in bagno termostatato a 80°C. Successivamente, aggiungere 2 mL della soluzione di bario cloruro, e tenere ancora per 30 minuti nel bagno a 80°C. Lasciare a riposo per 16 ore in frigorifero a 4°C.
Centrifugare a 9000 giri minuto^{-1} per 10 minuti, eliminare il surnatante e lavare il precipitato con due aliquote di 10 mL della soluzione di etanolo - H_2O scartando sempre la soluzione di lavaggio dopo centrifugazione.
Essiccare il precipitato in stufa a 105°, aggiungere 20 mL di soluzione di $(NH_4)_4$EDTA e tenere per 2 ore sotto agitazione in bagno termostatato a 80°C.
La soluzione così ottenuta è pronta per essere portata allo spettrofotometro in assorbimento atomico.

4.3. Curva di taratura

Le soluzioni standard di lavoro devono essere trattate come riportato nel paragrafo 4.2.
Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico, utilizzando fiamma azoto protossido-acetilene.
Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di lavoro.
Impiegare lampada specifica per il bario, selezionando la lunghezza d'onda:

Bario 553,6 nm

5. Dosaggio

Rilevare i valori di assorbanza per le soluzioni dei campioni. Se necessario, effettuare opportuna diluizione utilizzando la soluzione di $(NH_4)_4$EDTA.
Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

Il contenuto in zolfo viene espresso in mg kg^{-1}, senza cifre decimali.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione

$$C = \frac{(A-B) \cdot D \cdot V}{M}$$

dove

C = contenuto di zolfo nel suolo, espresso in mg · kg^{-1}

A = concentrazione di zolfo nella soluzione del campione, espressa in mg L^{-1}
B = concentrazione di zolfo nella soluzione della prova in bianco, espressa in mg · L^{-1}
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita)
V = volume della soluzione estraente, espresso in millilitri
M = massa del campione di suolo utilizzata, espressa in grammi.

7. Note

Preparato il campione, come descritto nel paragrafo 4.2, è possibile utilizzare, adottando opportuni standard, lo spettroscopio di emissione al plasma (ICP) per determinare il contenuto di bario, e ricavare indirettamente quello dello zolfo, o per determinare direttamente la concentrazione dello zolfo.

99A8497

DOMENICO CORTESANI, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(2651495/1) Roma Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato S.

MODALITÀ PER LA VENDITA

La «Gazzetta Ufficiale» e tutte le altre pubblicazioni ufficiali sono in vendita al pubblico:
- **presso l'Agenzia dell'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato in ROMA: piazza G. Verdi, 10;**
- **presso le Librerie concessionarie indicate nelle pagine precedenti.**

Le richieste per corrispondenza devono essere inviate all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato Direzione Marketing e Commerciale Piazza G. Verdi, 10 00100 Roma, versando l'importo, maggiorato delle spese di spedizione, a mezzo del c/c postale n. 387001. Le inserzioni, come da norme riportate nella testata della parte seconda, si ricevono con pagamento anticipato, presso le agenzie in Roma e presso le librerie concessionarie.

PREZZI E CONDIZIONI DI ABBONAMENTO - 1999

Gli abbonamenti annuali hanno decorrenza dal 1° gennaio e termine al 31 dicembre 1999
i semestrali dal 1° gennaio al 30 giugno 1999 e dal 1° luglio al 31 dicembre 1999

PARTE PRIMA - SERIE GENERALE E SERIE SPECIALI
Ogni tipo di abbonamento comprende gli indici mensili

Tipo	Descrizione		
Tipo A	Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi tutti i supplementi ordinari:		
	annuale	L.	**508.000**
	semestrale	L.	**289.000**
Tipo A1	Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi:		
	annuale	L.	**416.000**
	semestrale	L.	**231.000**
Tipo A2	Abbonamento ai supplementi ordinari contenenti i provvedimenti non legislativi:		
	annuale	L.	**115.500**
	semestrale	L.	**69.000**
Tipo B	Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti dei giudizi davanti alla Corte costituzionale:		
	annuale	L.	**107.000**
	semestrale	L.	**70.000**
Tipo C	Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti delle Comunità europee:		
	annuale	L.	**273.000**
	semestrale	L.	**150.000**
Tipo D	Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata alle leggi ed ai regolamenti regionali:		
	annuale	L.	**106.000**
	semestrale	L.	**68.000**
Tipo E	Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata ai concorsi indetti dallo Stato e dalle altre pubbliche amministrazioni:		
	annuale	L.	**267.000**
	semestrale	L.	**145.000**
Tipo F	*Completo.* Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi e non legislativi ed ai fascicoli delle quattro serie speciali (ex tipo F):		
	annuale	L.	**1.097.000**
	semestrale	L.	**593.000**
Tipo F1	Abbonamento ai fascicoli della serie generale inclusi i supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi ed ai fascicoli delle quattro serie speciali (escluso il tipo A2):		
	annuale	L.	**982.000**
	semestrale	L.	**520.000**

Integrando con la somma di **L. 150.000** *il versamento relativo al tipo di abbonamento della* Gazzetta Ufficiale *- parte prima - prescelto, si riceverà anche l'Indice repertorio annuale cronologico per materie 1999.*

Prezzo di vendita di un fascicolo separato della *serie generale*	L.	**1.500**
Prezzo di vendita di un fascicolo separato delle *serie speciali I, II e III*, ogni 16 pagine o frazione	L.	**1.500**
Prezzo di vendita di un fascicolo della *IV serie speciale «Concorsi ed esami»*	L.	**2.800**
Prezzo di vendita di un fascicolo *indici mensili*, ogni 16 pagine o frazione	L.	**1.500**
Supplementi ordinari per la vendita a fascicoli separati, ogni 16 pagine o frazione	L.	**1.500**
Supplementi straordinari per la vendita a fascicoli, ogni 16 pagine o frazione	L.	**1.500**

Supplemento straordinario «Bollettino delle estrazioni»

Abbonamento annuale	L.	**162.000**
Prezzo di vendita di un fascicolo, ogni 16 pagine o frazione	L.	**1.500**

Supplemento straordinario «Conto riassuntivo del Tesoro»

Abbonamento annuale	L.	**105.000**
Prezzo di vendita di un fascicolo separato	L.	**8.000**

Gazzetta Ufficiale su MICROFICHES - 1999
(Serie generale - Supplementi ordinari - Serie speciali)

Abbonamento annuo (52 spedizioni raccomandate settimanali)	L.	**1.300.000**
Vendita singola: ogni microfiches contiene fino a 96 pagine di Gazzetta Ufficiale	L.	**1.500**
Contributo spese per imballaggio e spedizione raccomandata (da 1 a 10 microfiches)	L.	**4.000**

N.B. — Per l'estero i suddetti prezzi sono aumentati del 30%.

PARTE SECONDA - INSERZIONI

Abbonamento annuale	L.	**474.000**
Abbonamento semestrale	L.	**283.000**
Prezzo di vendita di un fascicolo, ogni 16 pagine o frazione	L.	**1.550**

I prezzi di vendita, in abbonamento ed a fascicoli separati, per l'estero, *nonché quelli di vendita dei fascicoli delle* annate arretrate, *compresi i fascicoli dei supplementi ordinari e straordinari, sono* raddoppiati.

L'importo degli abbonamenti deve essere versato sul c/c postale n. 387001 intestato all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. L'invio dei fascicoli disguidati, che devono essere richiesti entro 30 giorni dalla data di pubblicazione, è subordinato alla trasmissione dei dati riportati sulla relativa fascetta di abbonamento.

Per informazioni, prenotazioni o reclami attinenti agli abbonamenti oppure alla vendita della *Gazzetta Ufficiale* bisogna rivolgersi direttamente all'Amministrazione, presso l'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - Piazza G. Verdi, 10 - 00100 ROMA

Ufficio abbonamenti	Vendita pubblicazioni	Ufficio inserzioni	Numero verde
☎ 06 85082149/85082221	☎ 06 85082150/85082276	☎ 06 85082146/85082189	☎ 167-864035